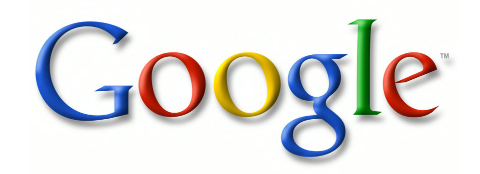
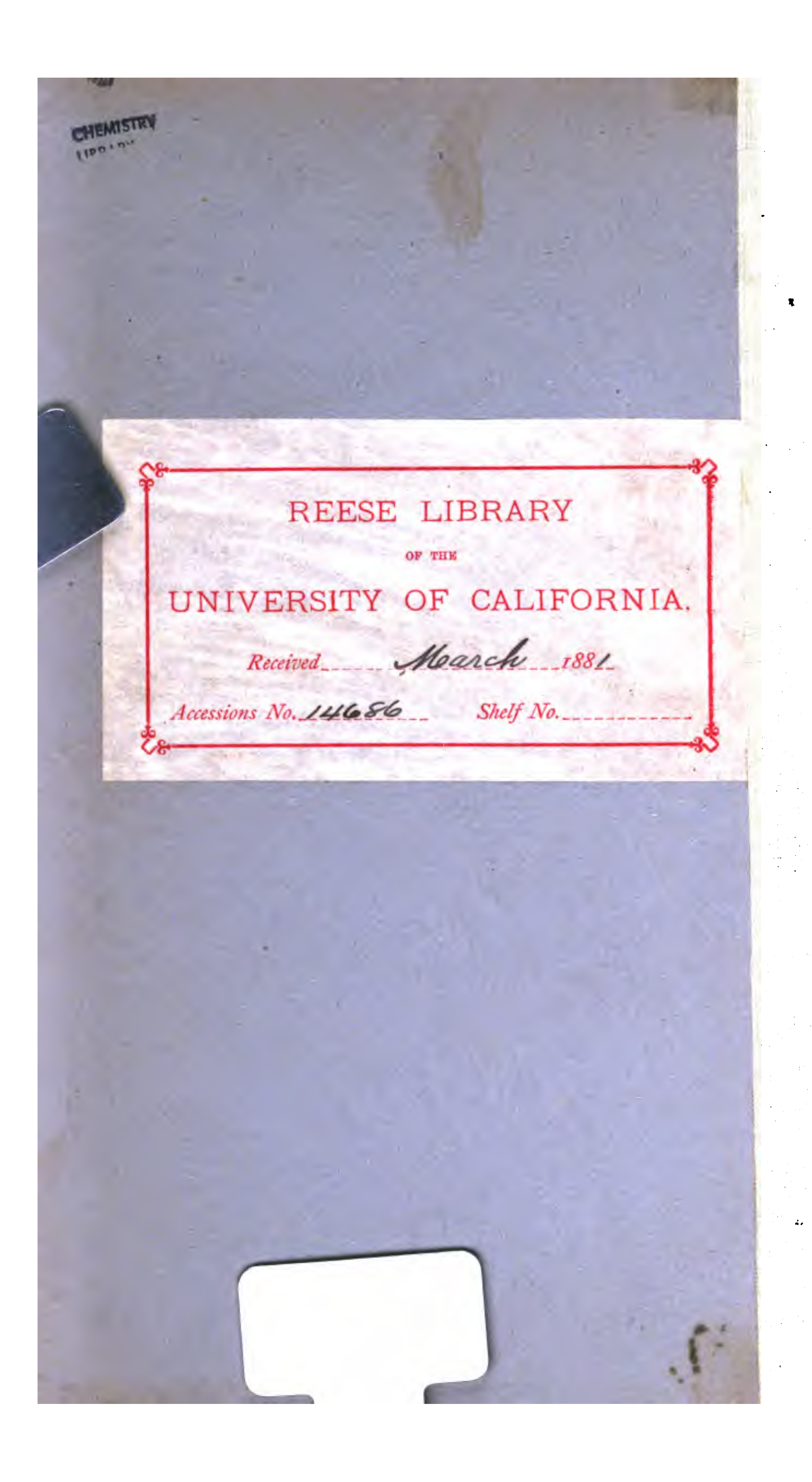



UC-NRLF
B 3 849 979


CHEMISTRY
REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received March 1881
Accessions No. 14686
Shelf No.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

BULLETIN

MENSUEL

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

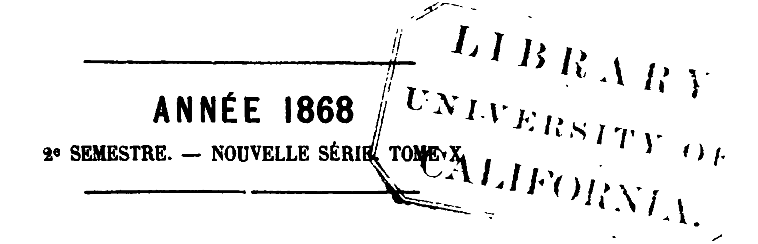
ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN,
CH. FRIEDEL, AIMÉ GIRARD, CH. LAUTH,
FÉLIX LE BLANC, A. RICHE, P. SCHÜTZENBERGER, THOYOT,
E. WILLM & AD. WURTZ



ANNÉE 1868

2e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE, TOME X

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET Cie
à Paris, 77, boulevard Saint-Germain
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

1868

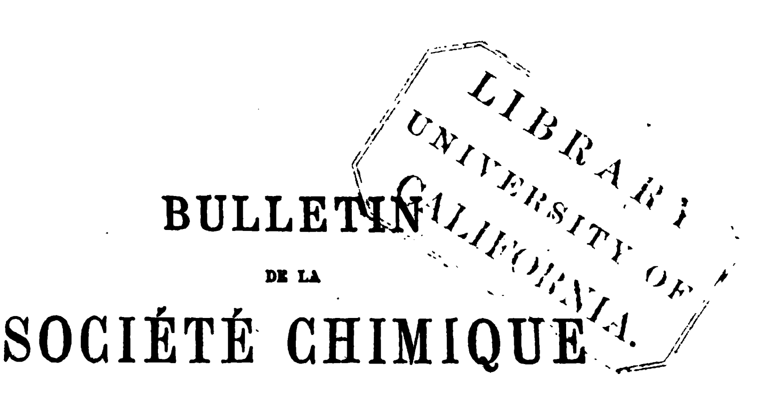
DIXIÈME ANNÉE

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS



EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 1er MAI 1868.

Présidence de M. Cloëz.

M. Cloez fait hommage à la Société de deux brochures :

1° *Observations et expériences sur l'oxydation des matières grasses d'origine végétale ;*

2° *Recherches sur les éthers cyaniques et leurs isomères.* (Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris.)

M. Willm dépose sur le bureau un exemplaire de l'édition française du *Manuel de chimie* de M. Odling, publiée par lui. Il expose le plan du livre, qui est conçu dans les théories atomiques et unitaires.

M. Schutzenberger communique le résultat de ses recherches sur les acétonitrates de chrome. Il présente ensuite quelques observations sur les matières colorantes de la graine de Perse. Contrairement aux assertions de M. Lefort et d'accord avec M. Gellaty, il a constaté que la rhamnine est réellement un glucoside ; il a pu préparer 15 grammes de glucose par son dédoublement.

M. Joffre communique à la Société le résultat des analyses de quelques houilles d'Ecosse se rapprochant des schistes bitumineux.

M. Cloez entretient la Société d'un produit résultant de l'action du brome sur les hydrocarbures volatils venant de la distillation du boghead. Ce corps est cristallisable, soluble dans l'alcool, l' étheret le

chloroforme; la potasse l'attaque à 120° en lui enlevant HBr et en l
transformant en une matière cireuse. Ces composés paraissent ana
logues aux composés aldéhydiques. La distillation du boghead produi
entre autres, les homologues du gaz oléfiant, notamment du butylène

---

SÉANCE DU 15 MAI 1868

Présidence de M. Cloëz.

La correspondance imprimée contient :

Les n°s 43 et 44 du *Journal de l'agriculture* de M. Barral.

La *Revue de Géologie* pour les années 1865 et 1866, par MM. Delesse et Lapparent.

Recherches sur les conditions anthropologiques de la production scientifique et esthétique, par M. Théodore Wechniakoff.

Sur les silicates minéraux selon la théorie de l'association polygénique, en italien, par M. Luigi Bombicci.

M. Schutzenberger annonce que dans la préparation de l'acétate d'iode par l'action d'un courant d'acide hypochloreux dans un mélange d'iode et d'acide acétique anhydre, on n'obtient pas d'acétate d'iode si la masse s'échauffe, mais un acide iodé qui, sous l'influence de la baryte, se dédouble en iodure de baryum et en un sel de baryum dont la composition peut être représentée par $C^6H^{12}O^8$.

M. Friedel annonce qu'il a fait passer l'arc électrique entre deux pôles de silicium, dans un courant d'hydrogène, dans le but d'obtenir un composé analogue à l'acétylène; les résultats obtenus dans cette expérience préalable n'ont pas été nets.

M. Cloez entretient la Société des effets nuisibles produits par les eaux-vannes des sucreries.

Dans le courant des mois d'avril et de mai derniers, la Société a entendu en séance publique les leçons dont les titres suivent :

1° *Sur le rôle de l'acide hypochloreux en chimie organique*, par M. P. Schützenberger.

2° *Sur l'assimilation des matières minérales par les plantes*, par M. P. P. Dehérain.

3° *Sur les composés organiques du Silicium*, par M. Ch. Friedel.

4° *Sur les phénomènes électro-capillaires* (récemment découverts par M. Becquerel), par M. Le Roux.

Ces leçons seront publiées.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la formation pyrogénée de la naphtaline, par M. BERTHELOT.

Dans le dernier numéro du Bulletin, page 454, lignes 8 et 9, il s'est glissé une faute d'impression importante et que je crois nécessaire de rectifier : le mot *naphtaline* a été échangé contre celui de *benzine*. Voici le texte exact :

« Toutes les fois que la benzine, l'éthylène (ou l'acétylène) se trouvent en réaction à la température rouge, la naphtaline prend naissance. Mais, inversement, lorsqu'on soumet la benzine seule et libre à l'action de la chaleur, on n'obtient pas la moindre trace de naphtaline. »

Électrolyse de l'acide oxalique, par M. Edme BOURGOIN.

L'action du courant a été étudiée sur l'oxalate neutre de potasse, sur ce sel en solution alcaline, enfin sur l'acide oxalique libre.

I. *Oxalate neutre de potasse.*

Solution primitive { Pôle P 30cc ; Pôle N 30cc

2 centimètres cubes renferment : $C^4K^2O^8 = 0,580$.

Cette solution s'électrolyse avec la plus grande facilité et donne dès le début un résultat très-net ; on recueille au pôle positif de l'acide carbonique pur, et au pôle négatif, de l'hydrogène. Le dégagement gazeux s'accélère peu à peu, et après 24 heures on n'obtient encore au pôle positif que de l'acide carbonique.

Deux prises ont été faites, l'une après 6 heures, l'autre après 24 h. Voici le détail des expériences :

1re *prise. — Après 6 heures d'action.*

Liquide positif (acidité nulle).

2cc donnent : $SKO^4 = 0,580$ d'où $C^4K^2O^8 = 0,553$.

Liquide négatif (très-alcalin).

0,289 (SHO^4) occupant 465 div.
2cc liq. N. ont exigé 32 div.

D'où : alcali libre 0,228; SKO^4 = 0,350; oxalate 0,033

Liquide négatif :

2cc ont donné SKO^4 = 0,630 » 0,601

On voit, d'après ces analyses, que les pertes de sel près des p sont très-inégales et que c'est le pôle positif qui éprouve la pert plus considérable. En effet, on a :

Perte de sel dans 2cc { Pôle P 0,580 — 0,553 = 0,02
Pôle N 0,580 — (0,601-0,033) = 0,01

La solution au pôle positif n'était pas sensiblement acide, car de ou trois gouttes d'une solution très-étendue de baryte ont suffi po amener la neutralité.

Les résultats qui précèdent trouvent une interprétation très-simp dans la théorie générale de l'électrolyse, telle que je l'ai formulée. I effet, on remarquera que dans l'électrolyse du sel neutre, il ne se d gage au début de l'expérience que de l'acide carbonique au pôle p sitif : d'où l'on peut conclure que l'oxygène mis en liberté par suite d a décomposition du sel, brûle complétement les éléments de l'acid anhydre, et fournit de l'acide carbonique comme produit ultime de l réaction :

$$C^4K^2O^8 = (C^4O^6 + O^2) \dots + K^2.$$
$$(C^4O^6 + O^2) = 2C^2O^4.$$

Ces deux équations expliquent d'une façon satisfaisante : 1° pourquo l'acidité est nulle au pôle positif, la combustion étant complète e l'eau ne servant que de dissolvant au sel; 2° pourquoi, dans l'électrolyse du sel neutre, on n'obtient pas d'oxygène.

Lorsque l'on continue à faire passer le courant, un nouveau gaz ne tarde pas à apparaître au pôle positif, ainsi qu'on peut le voir d'après le tableau suivant :

Gaz.	Après 48 heures	Après 54 heures	Après 72 heures
C^2O^4....	82.3	73.0	61.4
O^2.......	17.0	26.6	38.2
Az.......	0.7	0.4	0.4

D'où vient cet oxygène ? Il est facile de répondre à cette question, eu égard aux circonstances qui accompagnent l'électrolyse. En effet,

après 3 jours d'action, *la solution était encore neutre au pôle positif* : ceci indique que ce gaz provient de l'électrolyse de l'eau devenue alcaline au pôle négatif, l'eau alcaline et le sel se décomposant parallèlement dès que la solution a été suffisamment altérée par l'action du courant.

		Pôle P.		Pôle N.
$C^4K^2O^8$	=	$2C^2O^4$	......	+ K^2
$2KHO^2$	=	$H^2O^2 + O^2$	......	+ K^2

A la fin de l'expérience (72 heures), la quantité de sel qui se trouvait près du pôle positif avait considérablement diminué ; car 2^{cc} de la solution contenant à l'origine 0,580 d'oxalate, ne renfermaient plus que 0,130 de sel ; d'où il suit que les 4/5 du sel avaient disparu après 3 jours d'action.

II. *Oxalate et alcali.*

Solution primitive { Pôle P........ 24,5
Pôle N........ 24,5 }

1^{cc} donne SKO^4 = 0,228, d'où oxalate 0,217.

0,289 (SHO^4) occupant 247 div.,

1^{cc} sol. primitive a exigé 33,5 div. pour la saturation.

1^{cc} de la solution renferme donc : $C^4K^2O^8$ = 0,217 — 0,082 = 0,135.

L'électrolyse s'effectue aisément. Cependant le dégagement gazeux est tout d'abord très-lent au pôle positif et on ne recueille à ce pôle que de l'oxygène. Ce dégagement augmente brusquement d'intensité après 2 heures d'action ; l'acide carbonique apparaît alors, tandis que l'oxygène diminue peu à peu, disparaît complétement, puis se montre de nouveau, comme l'indique le tableau suivant :

Gaz.	Premier gaz.	2 heures.	2 heures 30 min.	4 heures.	8 heures.	22 heures	30 heures
O^2......	98.5	20.6	»	»	21.4	45.0	56.8
C^2O^4....	»	78.4	99.4	99.4	78.0	54.5	42.6
Az......	1.5	1.0	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6

L'expérience ayant été arrêtée après 30 heures, le liquide positif était *rigoureusement neutre* et ne renfermait plus que des traces d'oxalate ; par contre, le liquide négatif était fortement alcalin et il renfermait encore 0,24 du sel existant au début de l'expérience.

Tous ces résultats sont faciles à interpréter. Lorsque le circuit fermé, la chaîne électrolytique s'établit à travers l'eau alcaline et sel, mais l'acide carbonique formé est retenu par l'alcali libre ; on doit donc recueillir au pôle positif, comme l'indique l'expérience, q de l'oxygène. Dès que l'excès d'alcali a disparu au pôle positif, l'aci carbonique, tirant en partie son origine du carbonate qui a pris na sance, doit se dégager ; et puisque l'oxygène disparaît compléteme à un moment donné, il faut en conclure que les éléments de l'aci oxalique qui tend à se régénérer, sont complétement brûlés et pa l'oxygène de l'oxalate, et par celui de l'eau alcaline. Enfin, l'oxygèn apparaîtra de nouveau dès que la solution sera suffisamment appau vrie. On a donc :

1° Action fondamentale :

$$C^4K^2O^8 = (C^4O^6 + O^2)\ldots\ldots + K^2;$$

2° Combustion normale

$$C\,O^6 + O^2 = 2C^2O^4;$$

3° Oxydation secondaire

$$C^4H^2O^8 + O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

III. *Electrolyse de l'acide oxalique libre.*

Solution concentrée	Pôle P	25,5
	Pôle N	25,5

0,289(SHO⁴) étant saturés par	427 div.
2cc de la sol. primitive ont exigé	240 div.
Acide libre dans 2cc	0,1457.

La réaction s'effectue avec une si grande facilité, qu'en quelques instants on obtient une quantité de gaz suffisante pour en faire l'analyse, circonstance qui permet d'employer un tube positif à très-petite ouverture.

L'expérience a duré trois jours et, pendant tout ce temps, il ne s'est dégagé au pôle positif que de l'acide carbonique, sans trace d'oxygène. La décomposition de l'acide oxalique par le courant s'accomplit donc dans le même sens que celle de l'oxalate neutre de potasse,

$$C^4H^2O^8 = 2C^2O^4 + \ldots\ldots H^2.$$

Après 64 heures, deux prises ont été faites, l'une près du pôle positif, l'autre près du pôle négatif. Les deux pôles ont éprouvé des pertes

inégales, et c'est ici le pôle positif qui a subi la perte la plus grande, comme on peut le voir ci-après :

2^{cc} liq. P ont exigé	27 div. de baryte;	
2^{cc} liq. N	»	176 div. »

d'où : Perte de sel { Au pôle P 0,1457 — 0,0164 = 0,1293
Au pôle N 0,1457 — 0,1068 = 0,0389.

Ce résultat ne paraît pas s'accorder avec les idées généralement admises sur la décomposition électrolytique. Dans le cas de l'oxalate neutre, on peut admettre que le sel disparaît surtout au pôle positif parce que la solution devenant alcaline au pôle négatif, le courant agit à la fois et sur l'eau alcaline et sur le sel, de telle manière que ce dernier est en quelque sorte préservé par l'alcali. Or, dans le cas de l'acide oxalique libre, une semblable raison ne peut être invoquée. C'est jusqu'ici la seule exception à cette loi générale qui peut se formuler ainsi : les acides organiques s'électrolysent comme les acides minéraux et il y a régénération en totalité ou en partie de l'acide au pôle positif.

Afin de contrôler l'inégalité des pertes mises ainsi en évidence dans l'électrolyse de l'acide oxalique, l'expérience a été continuée, et après 3 jours d'action, alors qu'il ne s'était dégagé que de l'acide carbonique pur au pôle positif, j'ai procédé à l'examen des liquides de chaque compartiment ;

2^{cc} liq. P ont exigé	25 div. de baryte.
Acide libre	0,0152
2^{cc} liq. N »	144 div.
Acide libre	0,0874.

On a donc :

Perte d'acide dans 2^{cc} { Compartiment P 0,1457 — 0,0152 = 0,1305
— N 0,1457 — 0,0874 = 0,0583

Dans une autre série d'expériences, l'acide avait presque complétement disparu au pôle positif, car quelques gouttes d'eau de baryte ont été suffisantes pour amener la neutralité, tandis que la solution négative renfermait encore 0,016 du sel existant au début de l'expérience. Cette expérience, répétée avec des solutions diversement concentrées, m'a toujours donné le même résultat.

Peut-être faut-il attribuer cette anomalie à ce que les deux éléments de l'acide ($C^4O^6 + O^2$) et H^2 cheminent inégalement, de telle sorte qu'il y ait régénération d'acide au pôle négatif.

Sur l'analyse de combustibles minéraux nouvellement expl[oités] en Écosse, par M. Jules JOFFRE.

On exploite depuis peu en Ecosse des combustibles minéraux [qui] sont désignés dans le commerce sous le nom de lanarkshire et de [rig]side-coal. Ils ne servent pas au chauffage, mais sont distillés soit [pour] produire des huiles minérales, soit pour la fabrication du gaz.

Ils m'ont donné à l'analyse les résultats suivants, après dessiccat[ion] et abstraction faite des cendres, qui pour le lanarkshire sont de [...] p. %, et pour le rigside-coal de 15,0 p. %.

	Lanarkshire.	Rigside-coal.
Carbone	72,79	70,04
Hydrogène	8,40	7,09
Oxygène et azote	18,81	22,87
	100 »	100 »

La composition de ces sortes de houilles est remarquable par la fo[rte] proportion d'hydrogène qu'elles renferment, comparées aux houill[es] ordinaires qui n'en contiennent que 4 à 5 p. %.

Cette forte proportion d'hydrogène explique la production des huil[es] minérales que donne leur distillation. Les huiles minérales sont e[n] effet un mélange de paraffine, d'huiles légères et autres substances q[ui] renferment de fortes proportions d'hydrogène; et il est naturel qu[e] lorsqu'un élément prédomine dans un combustible, il prédomine auss[i] dans les produits de sa distillation.

Les compositions du lanarkshire et du rigside-coal ont d'ailleurs l[a] plus grande analogie avec celles que j'ai trouvées au boghead et au schiste bitumineux de l'Allier, lesquels m'ont donné les résultats suivants, toujours abstraction faite des cendres, qui sont là de 25 % pour le boghead, et de 59,3 % pour le schiste bitumineux.

	Boghead.	Schiste bitumineux de l'Allier.
Carbone	75,30	70,34
Hydrogène	8,90	9,24
Oxygène et azote	15,80	20,42
	100 »	100 »

Ces nouveaux combustibles minéraux doivent donc être rangés dans la classe des schistes bitumineux.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur quelques phénomènes lumineux produits par les oxydations lentes, par M. H. BAUMHAUER (1).

Du papier, placé sur une plaque de fer rouge, luit dans l'obscurité pendant qu'il se charbonne; du papier huilé ne présente pas ce phénomène, mais on l'observe avec la sciure de bois de bouleau et avec le son. La lumière produite rappelle celle de la phosphorescence du spath calcaire porté à une haute température. Si l'on enlève le papier de la plaque chaude, il continue à luire pendant quelque temps, et cette lueur ne ressemble pas à celle du papier incandescent, car celui-ci roussit à peine et, en outre, la lumière produite ne renferme pas de rayons rouges.

Le phosphore, conservé longtemps sous l'eau, commence déjà à luire à 10° lorsqu'on l'expose à l'air; mais les lueurs s'éteignent si on le refroidit aussitôt, tandis que si l'on a laissé luire le phosphore pendant environ un quart d'heure, il faut pour faire cesser la phosphorescence le refroidir à 0°.

Le sodium, fraîchement coupé, luit dans l'obscurité jusqu'à ce qu'il soit recouvert sur toute sa surface d'une couche d'hydrate de sodium; il en est de même du potassium, mais le phénomène est alors de plus courte durée. Le sodium projeté sur l'eau répand également des lueurs, quoiqu'il n'y ait pas inflammation. L'amalgame de sodium solide ne paraît pas être lumineux dans l'obscurité.

Sur la solubilité des sels isomorphes et de leurs mélanges, par M. C. de HAUER (2).

Nous ne pouvons que reproduire ici les conclusions de l'auteur :

L'isomorphisme de deux sels peut se conclure avec assez de certitude de leurs solubilités relatives. Si le moins soluble de deux sels se

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 361 (1867), n° 22.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 114 (1868), n° 2.

dissout en quantité considérable dans la solution concentrée ‹ autre sel, on peut être certain que ces deux sels ne sont pas morphes.

De deux sels isomorphes, le moins soluble est déplacé par le] soluble, et cela d'autant plus complétement que la différence de s bilité est plus grande. Cette propriété donne un moyen de purifier mélange de solutions salines. On chauffe la solution, on y ajoute sel isomorphe plus soluble et, par le refroidissement, le moins solu se sépare presque en totalité. Ainsi une solution concentrée de sulf de potasse, étant additionnée de chromate de potasse pulvérisé et s laisse déposer tout le sulfate de potasse qu'elle renferme; le chrom est environ 4 fois plus soluble que le sulfate.

Comme les solutions salines saturées sont incapables de dissoud des sels isomorphes moins solubles, on peut préparer des solutio capables d'enlever certains sels (non isomorphes) à un mélange sal sec, tandis que d'autres (isomorphes) resteront insolubles.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'identité avec l'ozone du corps contenu dans l'atmosphère e décomposant l'iodure de potassium, par M. Th. ANDREWS (1).

On a admis depuis bien des années, principalement sur l'autorit de M. Schœnbein, que le corps contenu dans l'atmosphère et coloran le papier ioduré et amidonné est identique avec l'ozone. Cette identité ayant été mise en doute, dans ces derniers temps, l'auteur a entrepris des recherches à ce sujet. La propriété de colorer le papier ioduré est la seule qui soit commune à ce corps et à l'ozone; mais comme d'autres corps, tels que l'acide nitrique et le chlore, que l'atmosphère pourrait contenir, possèdent aussi la propriété dont il s'agit, le fait seul de la coloration ne prouve rien.

Un des caractères les plus curieux de l'ozone est son pouvoir d'oxyder le mercure. Peu d'expériences sont aussi frappantes que celle qui consiste à faire arriver quelques bulles d'oxygène électrolytique à la surface d'un demi-kilogramme ou d'un kilogramme de mercure. Le métal perd immédiatement son éclat, sa mobilité, sa convexité, et

(1) *Proceedings of the Royal Society* (1867), n° 94.

quand on l'agite dans le vase, il en couvre la surface de couches miroitantes.

Le corps contenu dans l'atmosphère agit de la même manière sur le mercure. Lorsqu'on fait passer un courant d'air, donnant la réaction avec le papier ozonoscopique, sur la surface du mercure, contenu dans un tube en U, le métal est distinctement oxydé à l'endroit où l'air arrive en contact avec lui.

Toutefois cette expérience ne peut pas être considérée comme concluante, par la raison que le mercure perd son éclat et sa mobilité sous l'influence d'un grand nombre de corps.

On sait que les réactions de l'ozone disparaissent lorsque ce corps est dirigé dans des tubes contenant du peroxyde de manganèse sec ou d'autres corps de la même classe. Il en est de même avec le corps de l'atmosphère qu'on présume être de l'ozone. Environ 80 litres d'air atmosphérique ont été dirigés à travers un tube contenant du peroxyde de manganèse, et ensuite sur du papier ozonoscopique très-sensible. On n'a observé aucun changement de teinte, bien que 10 litres du même air aient distinctement coloré le papier, sans l'interposition du peroxyde.

Mais l'action de la chaleur fournit une preuve plus concluante encore de l'identité du corps de l'atmosphère avec l'ozone. On sait que l'ozone est rapidement détruit à la température de 237 degrés. On a donc disposé un appareil, dans lequel un courant d'air pouvait être chauffé à 260 degrés, dans un ballon d'une capacité de 5 litres. Au sortir de ce ballon, l'air traversait un tube en U, long de 1 mètre, et dont la paroi interne était mouillée, le tube lui-même étant plongé dans l'eau froide. En faisant passer à travers cet appareil de l'air atmosphérique, dans des conditions convenables, avec une rapidité de 3 litres à la minute, le papier ozonoscopique était distinctement coloré en deux ou trois minutes, pourvu que le ballon ne fût pas chauffé. Mais lorsque l'air qu'il contenait était porté à 260 degrés, il n'exerçait plus aucune action sur le papier, quelle que fût la durée du courant.

Des expériences semblables ont été faites, avec les mêmes résultats, sur l'air d'une vaste chambre, artificiellement chargé d'ozone électrolytique. D'un autre côté, l'air renfermant des traces de chlore ou de vapeur nitreuse colore le papier ozonoscopique, que le papier soit chauffé ou non.

On peut donc conclure de toutes ces expériences que le corps de l'atmosphère qui décompose l'iodure de potassium est identique avec l'ozone.

Sur le transport sur l'eau de l'oxygène absorbé par l'esse térébenthine exposée à l'air, par M. SCHŒNBEIN (1)

L'auteur a fait connaître antérieurement que l'essence de téı thine, exposée à l'air, se charge d'oxygène à l'état d'antozone que, malgré cela, il n'a pas pu combiner cet antozone à l'eaı former du peroxyde d'hydrogène. Ce transport réussit néanm l'on agite l'essence fortement chargée d'antozone avec de l'eaı dulée d'acide sulfurique ou azotique; l'on peut alors constater f ment la formation du peroxyde d'hydrogène. Les essences de geni de lavande, etc., le pétrole, la benzine jouissent de la même proı que l'essence de térébenthine. Au contraire, les huiles d'amande pavot, d'olives, de lin ne produisent pas d'eau oxygénée dan circonstances.

Il est à remarquer qu'en agitant l'essence de térébenthine antoz avec de l'eau acidulée, on ne lui enlève pas tout l'antozone qu'e fixé. L'auteur dose cet antozone à l'aide d'une solution d'indigo fait telle sorte que 10 centimètres cubes sont décolorés par 1 milligran d'oxygène actif; à l'aide de ce réactif, il a pu constater que l'eau lève à l'essence la moitié de son oxygène. Il ne pense pas que soit dû aux deux camphènes isomériques contenues dans l'essence térébenthine, car celle-ci, exposée à l'air sous l'eau, ne cède à l' acidulée que le cinquième de son oxygène; l'eau qui avait séjou sur l'essence était naturellement très-chargée de peroxyde. L'esser de genièvre cède également la moitié de son oxygène; l'essence lavande, seulement le tiers.

La plus grande quantité d'oxygène que l'auteur ait pu fixer s l'essence de térébenthine était de 5, 2 p. % du poids de l'essence, s environ 1 équivalent (O = 8) d'oxygène pour 1 équivalent d'essence. l chaleur fait disparaître la majeure partie de l'oxygène actif conten dans l'essence, soit qu'il se dégage, soit qu'il agisse sur l'essence ell même, ce que l'auteur n'a point encore déterminé.

Sur l'oxygène actif mobile fixé par les matières organiques, par M. SCHŒNBEIN (2).

Beaucoup de matières organiques peuvent contenir de l'oxygèn actif pour former ce que l'auteur nomme des antozonides. Mais elle

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 145 (1867), n° 19.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 155 (1867), n° 19.

peuvent aussi fixer l'oxygène tel qu'il existe dans les oxydes des métaux précieux, du peroxyde de plomb, etc., pour former des ozonides. Telle est la teinture de gayac bleuie par l'oxygène ozoné. Toutes les substances avides d'ozone : l'acide pyrogallique, l'hématoxyline, la brésiline, l'aniline, l'essence d'amandes amères, les sels ferreux, l'hydrogène sulfuré, ont la propriété de décolorer cette teinture ainsi bleuie. Cette coloration disparaît également à la lumière, par suite de l'action de l'oxygène sur la résine, action également provoquée par la présence d'un alcali.

Le quinon est également un ozonide; il bleuit le gayac, ainsi que l'empois ioduré, et le précipité blanc formé par le cyanure jaune et les sels ferreux; il brunit l'acide pyrogallique, oxyde l'acide sulfureux, etc. L'hydrogène naissant lui enlève cette propriété. Exposé aux rayons solaires, il brunit, probablement en s'oxydant.

La cyanine est décolorée par l'ozone, et toutes les substances avides d'ozone ramènent la couleur bleue; la photocyanine est également un ozonide. L'auteur revient sur les propriétés de ces substances (1).

L'ozone se combine au gaz oléfiant et donne, d'après l'auteur, une combinaison douée de propriétés oxydantes; mais cette faculté se perd avec le temps, car l'ozone brûle une partie de l'éthylène à l'état d'acide formique et d'autres substances indéterminées.

Sur les modifications allotropiques de l'arsenic, par M. BETTENDORFF (2).

Dans la sublimation de l'arsenic dans un courant d'hydrogène sec, on obtient, outre l'arsenic cristallisé, deux modifications amorphes de l'arsenic, l'une à l'état d'une poudre grise et ténue, l'autre à l'état d'une masse vitreuse noire. Si l'on fait l'opération dans un tube de verre peu fusible, l'arsenic cristallisé se dépose dans la partie la plus proche de la portion chauffée, un peu plus loin se dépose de l'arsenic amorphe noir et, à l'extrémité du tube, l'arsenic pulvérulent d'abord jaune, mais devenant peu à peu gris. Cette matière pulvérulente est de l'arsenic pur, comme l'a montré l'analyse; vue au microscope, elle a l'apparence de petites sphères réunies en chapelets, comme la fleur de soufre. Sa densité à 14° est égale à 4,710. L'acide nitrique étendu l'attaque facilement; chauffée à 360°, elle se transforme brusquement en arsenic métallique, d'une densité égale à 5,72, en produisant assez

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 297 (1867).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 110. Octobre 1867.

de chaleur pour en volatiliser une partie. La poudre grise est d jaune et forme peut-être alors une autre modification, mais l'a n'a pas réussi à la maintenir à cet état.

La modification vitreuse noire se forme lorsqu'on refroidit la v d'arsenic vers 220°; sa préparation se fait plus facilement dans un purgé d'air que dans un courant d'hydrogène; le mieux est d courber en U l'extrémité du tube à combustion dans lequel on et de plonger cette portion recourbée dans un bain d'huile mainte 220°. Les vapeurs d'arsenic arrivant dans cette portion du tub condensent; l'opération terminée, le tube en U se trouve tapissé miroir d'arsenic vitreux qui se brise en écailles par le choc. (modification constitue également de l'arsenic pur. Sa densité est é à 4,710-4,716; chauffée à 360°, elle se transforme, avec élévatio température, en arsenic cristallisé. L'arsenic vitreux résiste plus agents chimiques que l'arsenic cristallisé; ainsi il se maintient t longtemps inaltéré à l'air humide; l'acide nitrique étendu l'atta beaucoup plus difficilement. C'est probablement la modification constitue les anneaux obtenus avec l'appareil de Marsh.

L'auteur a déterminé la densité de l'arsenic cristallisé et il a trou que cette densité à 14° est égale à 5,727.

Réduction de l'acide hyposulfurique par l'hydrogène naissant par M. R. OTTO (1).

Lorsque l'on fait agir l'amalgame de sodium sur une solution éte due d'hyposulfate de baryum et qu'on sature après quelque temps p un acide, il se dégage de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, e même temps qu'il se dépose du soufre résultant de l'action de c deux corps l'un sur l'autre. Cette production d'acide sulfureux ne ré sulte pas du dédoublement de S^2O^5 en SO^3 et SO^2, car si l'on refroid le mélange suffisamment, la même décomposition a lieu sans qu'il s dépose de sulfate de baryum. L'hydrogène naissant, produit par l zinc et l'acide sulfurique, réduit également l'acide hyposulfurique à l'état d'acide sulfureux.

Action du phosphore sur les solutions métalliques, par M. Werner SCHMID (2).

Le phosphore précipite, comme on sait, un grand nombre de solutions métalliques; cette réaction est extrêmement sensible si l'on agite la so-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 168.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 161.

lution métallique avec une solution de phosphore dans le sulfure de carbone, ou si l'on verse cette dernière sur une feuille de papier imprégnée de la liqueur métallique et incomplétement séchée pour éviter l'inflammation du phosphore.

Les solutions de cuivre donnent un précipité rouge-brun; celles d'argent, un précipité noir; celles de mercure, un précipité jaune-brun; celles d'or, un précipité violet; la liqueur filtrée renferme en général des oxydules. Comme sensibilité, l'auteur cite les expériences suivantes : 5cc d'une solution de sulfate de cuivre, renfermant 0gr,034 de sel par centimètre cube donnent un précipité brun; cette solution, étendue de 50 fois son volume d'eau, se colore très-fortement, et l'on observe encore une faible coloration avec la même liqueur étendue de 2500 volumes d'eau.

Une solution d'argent renfermant 0gr,017 de nitrate par centimètre cube donne un précipité noir; cette solution étendue de 10,000 volumes d'eau donne encore une réaction sensible.

Sur les combinaisons du phosphore avec le fer, par M. C. FREESE (1).

On ne peut considérer comme des combinaisons définies que les phosphures de fer Fe^3P^4; FeP et Fe^2P (2).

On obtient le phosphure Fe^3P^4 en calcinant le bisulfure de fer, le chlorure ferreux anhydre ou le fer pur dans un courant d'hydrogène phosphoré.

Le phosphure FeP se forme par l'action des vapeurs de phosphore sur le fer, en même temps qu'on fait passer un courant d'hydrogène, ou bien en traitant le monosulfure de fer ou le chlorure ferrique anhydre par l'hydrogène phosphoré. Il prend sans doute aussi naissance par l'action de l'hydrogène sur le phosphure Fe^3P^4.

Enfin le phosphure Fe^2P se forme par l'action du charbon sur les phosphates de fer; il faut éviter un excès de charbon, ainsi que le contact de l'air, par exemple par une couche de sel marin fondu.

Fe^3P^4 et FeP paraissent donner le même phosphure lorsqu'on les chauffe dans une atmosphère d'oxyde de carbone; dans tous les cas c'est à cet état que le phosphore est contenu dans la fonte.

Tous ces phosphures se dissolvent dans l'eau régale, l'acide nitrique

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXII, p. 225. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 110.

(2) Fe = 56; Ph = 31.

ou l'acide sulfurique concentré, en faisant passer le phosphore d'acide phosphorique. Les acides sulfurique et chlorhydrique é ne les attaquent que très-lentement, et toujours en transform 3/8 du phosphore en acide phosphorique et les 5/8 en hydrogène phoré : il est à remarquer que les quantités d'hydrogène et d'o qui se portent ainsi sur le phosphure sont dans le même rappo dans l'eau. L'action de l'acide chlorhydrique sur ces trois phosp est telle que si l'on arrête la réaction, le résidu non attaqué n' changé de nature.

Les phosphures de fer sont très-peu fusibles. Chauffés au dans de l'acide carbonique, ils restent inaltérés. Seul, le phure Fe^3P^4, chauffé à l'air, perd une partie de son phosphore; le tres se transforment intégralement en phosphates correspondants.

Le phosphure Fe^3P^4 donne le même phosphate que le phosp FeP. Il perd de même le quart de son phosphore lorsqu'on le cal dans un courant d'hydrogène; les autres sont inaltérables.

Fe^3P^4 et FeP se transforment en Fe^2P lorsqu'on les calcine l'oxyde de carbone.

Sur les combinaisons des acides tungstique et silicique avec l'ac phosphorique et sur la présence de ce dernier dans l'opale, le silex, etc., par M. W. SKEY (1).

L'acide tungstique, comme l'acide molybdique, se combine à l'ac phosphorique en solution acide; cette dissolution est incolore, mê à l'ébullition.

L'acide silicique peut de même se combiner à l'acide phosphoriqu Du quartz porphyrisé fut fondu avec un mélange de carbonate et phosphate de soude, et le résidu fut traité par l'acide chlorhydriqu comme pour la séparation de la silice. Le résidu insoluble, après avo été lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage eussent cessé de don ner la réaction de l'acide phosphorique, fut traité par l'ammoniaqu La liqueur ammoniacale donna un abondant précipité gélatineux pa l'addition de sel ammoniac et de sulfate de magnésie. Traité par l'acid acétique, ce précipité laissa un résidu insoluble de silicate de magné sie, et la solution, additionnée d'ammoniaque, donna un précipit cristallin assez abondant, qui avec le molybdate d'ammoniaque fourni des cristaux jaunes. On voit par là que la silice avait retenu de l'acid

(1) *Chemical News*, oct. 1867, p. 187. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 90.

phosphorique. En opérant de même, l'auteur a trouvé que la silice, séparée de quelques minéraux, renferme de l'acide phosphorique ; tels sont l'opale, le silex, le quartz, le granite, le basalte.

Sur les phosphates de zinc et le phosphate ammonio-zincique, par M. W. HEINTZ (1).

Le précipité qui se forme lorsqu'on mélange des solutions bouillantes de phosphate de sodium et de sulfate de zinc, renferme, d'après M. Graham, $PZnHO^4 + H^2O$; ce qui est en contradiction avec le fait observé par M. Debray, que la solution de phosphate acide de zinc se décompose à chaud en laissant précipiter du phosphate

$$P^2Zn^3O^8 + 4H^2O.$$

Le précipité qui se forme par le sulfate de zinc et le phosphate de sodium additionné d'acide acétique présente cette dernière composition, mais il paraît renfermer en outre un phosphate $P^2Zn^2H^2O^8 + 3H^2O$. Le sel préparé comme l'indique M. Graham présente également la même composition. Ce sel, préparé par l'un ou l'autre procédé, se présente en lamelles rectangulaires microscopiques ou en petits prismes rhomboïdaux, s'il s'est déposé lentement. Ce sel, infusible au-dessus d'une lampe à gaz, fond au chalumeau en une perle opaque blanche.

On obtient un phosphate ammonio-zincique $PZn(AzH^4)O^4 + H^2O$, en ajoutant de l'ammoniaque à une solution de sulfate de zinc cristallisé (64gr) et d'acide phosphorique (100gr à 16 p. %) dans beaucoup d'eau jusqu'à ce que le précipité soit redissous. Par l'évaporation lente à l'air, le sel se dépose en croûtes cristallines formées de tables rectangulaires microscopiques. Ce sel est infusible dans un creuset de platine. On obtient un sel analogue en faisant évaporer une solution ammoniacale de phosphate de soude et de phosphate de zinc, mais dans ce cas le sel renferme toujours de la soude, aussi est-il fusible. Il paraît exister un phosphate plus ammoniacal qui se forme comme le précédent, avec un plus grand excès d'ammoniaque et par une évaporation produite par un temps froid ; il se forme ainsi un précipité formé de lamelles ; l'analyse de ce sel a donné

$$P^2O^5 + 2ZnO + (AzH^4)^2O + 7H^2O;$$

conservé plusieurs mois, ce sel perd de l'eau, mais fort peu d'amm(

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 356. Septembre 1867.

niaque, L'auteur n'a pas pu obtenir de phosphate zinco-sodiq zinco-potassique.

Recherches sur l'indium, par M. Rich. MEYER (1).

L'auteur a préparé l'indium en suivant la marche indiquée MM. Reich et Richter (2). Pour séparer l'indium, il traite la sol métallique parfaitement neutre par l'hydrogène sulfuré ; après séparé le sulfure d'indium, il neutralise de nouveau et traite un conde fois par l'hydrogène sulfuré, qui donne ainsi encore une p quantité de sulfure d'indium. L'oxyde d'indium obtenu à l' de ce sulfure contient un peu de plomb qu'il retient avec une gra énergie, ainsi qu'un peu de cadmium et de zinc; pour le puri l'auteur le dissout dans l'acide acétique et évapore la solution jusq ce qu'elle commence à cristalliser; par le refroidissement l'acé d'indium cristallise en petites aiguilles soyeuses qui finissent par re plir tout le liquide, et qui, après dessiccation, forment une masse p vérulente blanche et cristalline. Débarrassé d'un excès d'acide a tique par un lavage à l'alcool éthéré, ce sel présente une grande i tabilité; il perd de l'acide acétique même par la dessiccation au-dess d'acide sulfurique. Ainsi, desséché de cette manière pendant dou heures, le sel renfermait 50,93 p. $^0/_0$ d'oxyde d'indium (au lieu 47,31 qu'exige la formule de l'acétate neutre avec le poids atomiq In = 75,6); après un jour, 52,17 p. $^0/_0$; desséché à 160°, 87,86 p. $^0/_0$ et enfin, desséché à 180°, il en renfermait 94,81 p. $^0/_0$. Ces analys se faisaient par calcination du sel qui abandonne de l'oxyde d'indiun

On obtient un sulfate double d'indium et de potassium lorsqu'o abandonne à l'évaporation un mélange des deux sels, mais jusqu' présent l'auteur n'a pas obtenu ce sel double avec une compositio constante; pourtant la solution ne fournit qu'une seule espèce de cris taux. Pour doser l'oxyde d'indium, l'auteur ne calcine pas le précipit d'hydrate avec le filtre, car il se produit ainsi des pertes; il le transforme en nitrate qu'il soumet à la calcination. L'auteur a également obtenu un chlorure double d'indium et de potassium cristallisé en prismes octogones.

Le précipité blanc qu'occasionne le sulfure d'ammonium dans les sels d'indium paraît être un sulfhydrate (c'est également l'opinion de M. Winkler); ce précipité se transforme en effet avant de se dis-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 150.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 444 (1864).

soudre dans les acides en sulfure jaune, avec dégagement d'hydrogène sulfuré; on observe le même dégagement par la dessiccation qui le transforme également en sulfure jaune.

La solution neutre de tartrate d'indium est précipitée par l'ébullition et redevient limpide par le refroidissement; l'ammoniaque empêche cette précipitation.

Le cyanure de potassium donne, avec les solutions d'indium, un précipité blanc soluble dans un très-petit excès de réactif. Par l'ébullition l'indium se reprécipite, et, si l'ébullition est trop prolongée, la précipitation est complète : c'est de l'hydrate d'indium qui se précipite dans ce cas. Cette même solution laisse déposer tout l'indium, exempt de cyanogène, lorsqu'on l'abandonne dans le vide. Les solutions d'indium se distinguent encore de celles de zinc et de cadmium, en ce qu'additionnées d'acide acétique, elles ne sont pas précipitées par l'acide cyanhydrique.

Sur l'oxyde de tétramercurammonium et sur ses composés,
par M. W. WEYL (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec à travers un tube contenant de l'oxyde de mercure, celui-ci l'absorbe en s'échauffant, et si on le broie de temps à autre pour continuer l'action de l'ammoniaque, on finit par obtenir un produit qui n'augmente plus de poids. Dans ce cas, 4 équivalents d'oxyde de mercure ont absorbé 1 équivalent de gaz ammoniac. On réussit plus rapidement en employant un appareil décrit précédemment par l'auteur pour la préparation du potassium-ammonium. Cet appareil consiste en un tube fermé, à deux branches, dont l'une des branches renferme de l'oxyde de mercure et l'autre du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac; en chauffant cette seconde branche, l'ammoniaque se dégage et est absorbé par l'oxyde de mercure; à l'ouverture du tube, l'excès de gaz se dégage. Enfin on obtient la même combinaison en agitant de l'oxyde de mercure avec une solution alcoolique de gaz ammoniac.

Cette combinaison a la couleur de l'oxyde de mercure; elle s'altère à la lumière en mettant un peu de mercure métallique en liberté. Elle absorbe l'acide carbonique de l'air et perd de l'ammoniaque. Traitée par l'eau ou l'acide sulfurique étendu, elle abandonne de l'ammoniaque et se transforme en un corps blanc insoluble. Les acides chlor-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXI, p. 524. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 129.

hydrique et azotique la dissolvent à chaud en donnant les sels mercuriques et ammoniacaux correspondants. Chauffée fortement, elle détone. L'auteur représente sa composition par

$$\left(Az\frac{Hg}{Hg}\right)^2 \Theta + 3H^2\Theta.$$

Chauffé dans un courant de gaz ammoniac sec, à 80°, ce produit perd deux molécules d'eau et laisse le monohydrate brun clair qui perd le reste de son eau à 100° en devenant brun foncé. Si l'on fait agir alors le gaz ammoniac trop longtemps, il se forme un corps très-explosible qui se dissout dans HCl en laissant un résidu de chlorure mercureux.

L'oxyde de tétramercurammonium anhydre détone par la chaleur ou le choc. Arrosé d'eau, il devient plus clair et cède de l'ammoniaque. On peut déshydrater la combinaison primitive, en la soumettant à la température ordinaire l'action de l'ammoniaque a une pression telle que l'ammoniaque se liquéfie; ici encore la couleur jaune de l'hydrate devient brun foncé et sa composition, après que l'ammoniaque en excès a été chassée par un courant d'air, est encore

$$(AzHg^2)^2\Theta.$$

Cet oxyde peut former des sels, quoiqu'on ne puisse pas obtenir ceux-ci directement. L'ammoniaque agit sur le chlorure mercurique, et si l'on opère dans l'appareil ci-dessus, de manière que le chlorure soit baigné dans de l'ammoniaque liquéfiée, il s'y dissout, et lorsqu'on laisse volatiliser l'excès d'ammoniaque, il reste une masse cristalline blanche renfermant 1 équivalent de mercure pour 1 équivalent AzH^3. L'eau décompose cette substance en dissolvant du chlorure d'ammonium. La potasse, surtout en solution alcoolique, la décompose en mettant en liberté un corps jaune ressemblant beaucoup à l'hydrate de tétramercurammonium. Le composé cristallin blanc paraît, en conséquence, être une combinaison du chlorure de tétramercurammonium avec 3 équivalents de chlorure d'ammonium :

$$2HgCl^2 + 4AzH^3 = AzHg^2Cl + 3AzH^4Cl.$$

On obtient un composé semblable, mais très-instable, avec l'iodure mercurique.

On évite la formation simultanée de chlorure ou d'iodure d'ammonium en remplaçant le chlorure ou l'iodure par l'oxychlorure ou l'oxyiodure. De l'oxychlorure brun, obtenu en chauffant à 100° un mélange de $3Hg\Theta$ et de $1HgCl^2$ à 100°, est soumis à l'action du gaz ammoniac. On obtient ainsi un composé jaune qui, débarrassé de l'excès d'ammoniaque

par un courant d'air à 150°, est très-stable, même en présence de l'eau :

$$3HgO HgCl^2 + 8AzH^3 = 2AzHg^2Cl + 3(AzH^4)^2O.$$

La combinaison iodée $AzHg^2I$, obtenue de même, est d'un brun foncé.

L'auteur a également obtenu le cyanure et le bromure de tétramercurammonium. Le cyanure est remarquable par la violence avec laquelle il détone. Indépendamment de ces composés, l'auteur a obtenu également, par l'action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure, l'oxyiodure, etc., des combinaisons amidées de mercure, distinctes des sels de tétramercurammonium et appartenant à la série de combinaisons étudiées par M. Rammelsberg et par M. Ullgren.

Sur la séparation du platine et de l'iridium, par M. WOLDEMAR de SCHNEIDER (1).

Claus a fait voir que les bichlorures des métaux du platine se transforment plus ou moins rapidement en protochlorures, par l'action de la soude caustique, à chaud, avec formation de chlorure et d'hypochlorite de sodium. Pour le platine cette réduction n'a lieu qu'après une ébullition prolongée, et encore ne se produit-elle qu'en très-petite quantité. Cette propriété peut être utilisée pour retirer le platine de sa mine; à cet effet on dissout celle-ci dans l'eau régale, on sature par de la soude exempte de potasse, jusqu'à forte réaction alcaline; le précipité qui se forme contient le cuivre, le fer et une partie des métaux du platine; après quelque temps d'ébullition, la réaction alcaline disparaît ou diminue, et il y a eu formation d'hypochlorite de sodium qu'on détruit par un peu d'alcool. Si l'on acidule ensuite d'acide chlorhydrique jusqu'à redissolution complète du précipité, puis du sel ammoniac, on ne précipite que du chloroplatinate qui est pur si l'on a employé assez de soude ; si l'on a employé trop de soude ou une ébullition trop prolongée, un peu de platine reste au contraire en dissolution à l'état de protochlorure, ce qui vaut mieux, car dans ce cas le précipité de chloroplatinate est tout à fait pur. Les métaux du platine restés en solution sont précipités par une lame de cuivre pour être traités avec du nouveau minerai.

L'auteur a appliqué le même principe au dosage du platine. Une monnaie de platine fut traitée comme ci-dessus, et le bichlorure de pla-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl. t. v, p. 261 (1867).

tine non décomposé fut précipité par le chlorure de potassium; le chloroplatinate de potassium ayant été lavé avec une solution concentrée de chlorure de potassium, desséché, calciné dans un courant d'hydrogène, le platine métallique fut pesé. La liqueur séparée du chloroplatinate fut précipitée par le zinc métallique qui précipite tous les métaux sauf le fer; celui-ci est ramené à l'état de sel ferreux qu'on peut titrer par le caméléon dans la liqueur filtrée. Les métaux précipités furent traités par l'acide nitrique qui leur enlève le cuivre et le palladium; on sépare celui-ci par le mercure qui ne précipite pas le cuivre. La petite quantité de platine précipitée en même temps fut dosée comme ci-dessus et son poids ajouté au premier. Voici l'analyse d'une monnaie de platine et d'une éponge de platine de la monnaie de Saint-Pétersbourg :

	I	II
Platine	93,84	81,01
Palladium	0,42	»
Iridium (avec rhodium)	4,21	17,85
Fer	1,26	0,44
Cuivre	0,45	»
Sable	»	0,47

Pour préparer l'iridium pur, l'auteur a suivi la méthode de M. Wœhler qui consiste à attaquer par le chlore le résidu de la mine de platine insoluble dans l'eau régale et mélangé de chlorure de sodium. Pour opérer sur une quantité considérable de matière, l'auteur met le mélange sur un grand creuset dont le couvercle luté est percé de deux trous portant des tuyaux de pipes, l'un muni encore de sa tête, pour amener le chlore au fond du creuset, l'autre pour donner issue à l'excès de gaz, entraînant le chlorure d'osmium que l'on fait condenser dans de l'alcool. La température ne doit pas être assez élevée pour fondre le mélange, il doit seulement éprouver un commencement de fusion. Après l'opération, on reprend le produit du creuset par de l'eau chaude, on fait passer un courant de chlore dans la liqueur filtrée, à laquelle on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique pour l'agiter avec du chlorure de potassium pulvérisé. Le précipité renferme les chlorures doubles du platine, de l'iridium et du ruthénium, tandis que la solution renferme le rhodium, en même temps que du fer, du cuivre, du plomb, etc.

Les solutions des métaux du platine sont réduites par l'hydrogène à l'état métallique; l'iridium seul se précipite très-difficilement, la réaction ne va que jusqu'au sesquichlorure. Pour séparer par cette réaction l'iridium des métaux qui l'accompagnent, il faut faire agir l'hydrogène

jusqu'à ce que l'iridium lui-même commence à se précipiter; on dissout les chlorures doubles dans assez d'eau bouillante pour qu'il ne s'en dépose pas par le refroidissement, puis l'on fait passer dans la solution un courant d'hydrogène dans un appareil fermé pour que l'air n'intervienne pas, et l'on facilite la réaction par une température de 50-60°.

La séparation peut être considérée comme complète lorsqu'un essai de la liqueur, devenue vert olive, se décolore par l'addition de potasse pour ne se colorer ou se précipiter seulement après quelque temps (quelquefois il se précipite immédiatement un peu d'hydrate ferrique). On filtre alors pour séparer les métaux qui se sont déposés à l'état de dendrites et de lamelles brillantes, et l'on continue ensuite l'action de l'hydrogène sur la liqueur filtrée pour en précipiter l'iridium lui-même qui se sépare alors en lames de plusieurs centimètres ou en masses dendritiques cassantes. Il faut avoir soin, avant d'ouvrir l'appareil rempli d'hydrogène, de remplacer ce gaz par de l'acide carbonique, sans quoi l'air en s'y mélangeant produirait de violentes explosions dues à la présence de petites quantités de mousse de platine ou d'autres métaux tapissant les parois du vase.

L'osmium qui s'est condensé dans l'alcool se retire en évaporant l'alcool, après avoir saturé d'ammoniaque; reprenant la masse par l'eau, évaporant de nouveau à sec et sublimant le résidu dans un courant d'hydrogène; on obtient ainsi de l'osmium métallique.

La séparation du platine par la méthode de Doebereiner est très-défectueuse; cette méthode est basée sur l'action de la chaux sur la dissolution des chlorures des métaux du platine; le platine n'est pas précipité, tandis que les autres métaux le sont. Mais la chaux agit tout différemment, puisqu'elle intervient comme réducteur en se transformant en chlorure de chaux; aussi laisse-t-elle beaucoup des autres métaux en dissolution (le platine de l'analyse I préparé par ce moyen en est la preuve), tandis que le précipité est loin d'être exempt de platine, puisqu'il en renferme environ 8 p. % suivant une autre analyse.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur un nouveau minerai de nickel, la rewdanskite, et sur l'extraction du nickel de ce minerai, par M. R. HERMANN (1).

Ce minéral, découvert à Rewdansk, dans l'Oural, a un aspect terreux; il est friable, d'un gris verdâtre sale, et happe à la langue; sa densité, à l'état pulvérulent, est égale à 2,77. L'acide sulfurique l'attaque facilement, en laissant de la silice pulvérulente. Il renferme :

Sable	13,00
Silice	32,10
Alumine	3,25
Oxyde ferreux	12,15
Oxyde de nickel	18,33
Magnésie	11,50
Eau	9,50
Oxydes de manganèse et de bismuth	13,00 traces.
	99,83

Cette composition correspond à la formule d'un silicate de nickel

$$3RO,2SiO^2 + 2HO,$$

dans lequel le nickel est remplacé en partie par du fer et de la magnésie. Les autres silicates de nickel connus sont la chrysoprase ou pimélite

$$RO,2SiO^2 + 7HO,$$

le kieselnickel

$$3RO,2SiO^2 + 4HO$$

et l'alizite

$$2RO,3SiO^2 + HO.$$

Pour extraire le nickel de ce minerai on le traite en poudre par son poids d'acide sulfurique qu'on étend de son volume d'eau, jusqu'à ce que l'acide commence à se volatiliser. Lorsque tout le minerai est dissous, on étend d'un peu d'eau et on y ajoute un mélange de sel marin et de salpêtre suffisant pour peroxyder le fer; on étend alors de beaucoup d'eau et on sature par un excès de craie; tout l'oxyde ferrique se précipite, tandis que l'oxyde de nickel reste dissous (il faut faire agir la craie jusqu'à ce qu'un essai de la solution ne bleuisse plus par le cyanure jaune). On précipite ensuite le nickel à l'état de sulfure par du sulfure de sodium; enfin, le sulfure de nickel étant

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 405 (1867), n° 23.

transformé en oxyde par le grillage, il ne reste plus qu'à le réduire par un flux convenable.

Sur un nouveau minéral, la partzite, par M. Alb. ARENTS (1).

Ce minéral, découvert en Californie, dans le district de Mono, par le docteur Partz, en 1865, ne se trouve qu'en masses amorphes, d'un vert jaunâtre ou noirâtre, sans éclat et à cassure conchoïde. Densité = 3,8; dureté, 3,4. Il fond difficilement sur la lame de platine en donnant une scorie noire. Lorsqu'on le traite par les acides, il reste de l'oxyde d'antimoine. Il renferme :

SbO^3	47,65
CuO	32,11
AgO	6,12
PbO	2,01
FeO	2,33
HO	8,29

avec des traces seulement d'arsenic. Il se présente en nodules formant des couches de $0^m,30$ à 3 mètres d'épaisseur, accompagnant la galène argentifère.

Sur le glaukodot de Hakansbo, en Suède, par M. de KOBELL (2).

Ce minéral, qui a la forme cristalline du mispickel, renferme, d'après l'auteur (I) et d'après les analyses de M. E. Ludwig (II) :

	I.	II.
Soufre	19,85	19,80
Arsenic	44,30	44,03
Fer	19,07	19,34
Cobalt	15,00	16,06
Nickel	0,80	»
Silice	0,98	»
	100 00	99,23

Cette composition conduit à la formule :

$$4\,\begin{matrix}Co\\Ni\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S^2\\As^2\end{matrix}\right. + 5Fe\left\{\begin{matrix}S^2\\As^2\end{matrix}\right.$$

Chauffé au chalumeau, ce minéral dégage beaucoup de vapeurs d'arsenic et ne fond qu'après très-longtemps en une perle magnétique

(1) *Silliman's Americ. Journal* (2), t. XLIII, p. 362. — *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 378 (1867), n° 22.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 409 (1867), n° 23.

grise. Mélangé de limaille de fer, il donne avec l'acide chlorhydrique un dégagement d'hydrogène sulfuré; l'acide nitrique le dissout avec une belle coloration rouge. Sa densité est égale à 5,96 (5,973 d'après M. Tschermak).

Sur la composition de la préhnite, par M. H. LASPEYRES (1).

La préhnite, qui se rencontre dans certains mélaphyres de la Bavière rhénane (Norheim), en même temps que du spath calcaire, de l'analcime et de la datolite (?), se présente en croûtes épaisses, à structure fibreuse; elle renferme :

		Oxygène.		
Silice	44,132	23,819		6
Alumine	24,031	11,307		3
Oxyde ferreux	0,870	0,195		
Chaux	26,195	7,542		
Magnésie	0,070	0,028		
Potasse	0,080	0,014	7,801	2
Soude	0,084	0,022		
Lithine	traces.	»		
Eau	4,538	4,066		1
	100,000			

Cette composition correspond à la formule générale que M. Rammelsberg assigne aux préhnites :

$$2CaO,Al^2O^3,SiO^2 + HO.$$

On peut la représenter également par les rapports:

Si^{IV}	20,595
Al^{VI}	12,665
Fe″	0,677
Ca″	18,710
Mg″	0,042
K′	0,066
Na′	0,062
H′	0,502
O″	46,681

Si l'on rapporte le fer et le magnésium à l'élément diatomique calcium, et le potassium et le sodium à l'hydrogène, on arrive à la formule unitaire et atomique :

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{R}^2 \\ \overset{'}{H}^2 \\ Al^{IV} \end{matrix}\right\} \overset{IV}{Si}{}^3\overset{''}{O}{}^{12} \text{ dérivant d'un acide trisilicique } \left.\begin{matrix} H^4 \\ H^2 \\ H^6 \end{matrix}\right\} Si^3O^{12}.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 357 (1867), n° 22.

Cette formule de la préhnite de Norheim est celle de toutes les préhnites, puisque sa composition est la même.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la méthode de dosage de l'acide azotique de M. Noellner, par M. SPAN (1).

L'auteur, après avoir essayé la méthode proposée par M. Noellner, et qui paraissait devoir rendre de grands services pour les analyses industrielles, est arrivé à des résultats complétement négatifs. Il a dissous dans une petite quantité d'eau chaude un mélange formé de salpêtre, de chlorure de sodium, de sulfate de magnésium, de sulfate de potassium ($0^{gr},26$ de chaque produit) et de $0^{gr},53$ de sulfate d'ammonium. Cette solution concentrée a été traitée par six à huit fois son volume d'alcool à 93 centièmes, et le précipité qui se forme dans ces conditions a été, après 24 heures, lavé à l'alcool à 93°.

Cette solution alcoolique qui, d'après le procédé de M. Noellner, ne devrait renfermer que du nitrate d'ammonium, n'en renferme au contraire pas de traces.

L'auteur estime donc que ce procédé exige certaines précautions que M. Noellner n'a pas fait connaître.

Sur le dosage colorimétrique de l'ammoniaque avec le réactif de M. Nessler, par M. BOLLEY (2).

M. Bolley a fait vérifier par son préparateur, M. Gladisz, la valeur de la proposition de M. Chapmann (3) d'utiliser colorimétriquement le précipité brun d'iodure de tétramercurammonium.

En opérant avec des solutions de sulfate et chlorure ammoniques renfermant par 3 centimètres cubes $0^{gr}0001$ d'ammoniaque, on constata qu'on pouvait encore évaluer par cette méthode des différences de 1/5000 de grammes de H^3N.

Sous ce rapport, elle peut donc rendre quelques services. Mais,

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVII, p. 264. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 201 (1868).

(2) *Schweiz. polyt. Zeitschrift*, 1868, 2e livraison.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 311 (1868).

comme le fait observer M. Bolley, la méthode n'est pas applicable précisément dans les cas où un procédé simple et exact de détermination de l'ammoniaque et des sels ammoniques serait le plus désirable, c'est-à-dire dans l'analyse des eaux naturelles.

Dans la plupart des cas, la présence de la chaux est une cause de perturbation. La précipitation de la chaux, provoquée par l'addition de la solution alcaline d'iodomercurate de potassium, rend impossible la comparaison de l'action produite par le réactif de Nessler sur l'eau naturelle avec celle provoquée dans une solution titrée d'un sel ammonique pur.

S'il faut préalablement précipiter les terres alcalines, filtrer et laver, la méthode conseillée par M. Chapmann perd beaucoup de sa simplicité et par conséquent aussi de ses avantages.

Sur une méthode de dosage de l'acide tartrique et de l'acide malique au moyen du fer, de l'aluminium, du manganèse, et réciproquement, par M. JUETTE (1).

On dissout un poids connu de fer pur dans l'acide azotique, et l'on étend d'eau de façon à faire une liqueur contenant 0,001 ou 0,002 de fer. Si à la dissolution de 100 milligrammes de fer on ajoute 45^{mgr},5 d'acide tartrique, ou toute quantité supérieure, puis 1 ou 2 centimètres cubes d'ammoniaque ordinaire pour rendre la liqueur nettement alcaline, on obtient, après avoir agité énergiquement, une liqueur rouge, d'abord louche, qui, abandonnée à elle-même, devient limpide et se conserve telle. Si, au contraire, à 100 milligrammes de fer on ajoute 45 milligrammes d'acide tartrique ou toute quantité inférieure (2), puis de l'ammoniaque en excès, etc., la liqueur, d'abord louche, laisse déposer le peroxyde de fer.

Le composé soluble qui se produit dans le cas d'une proportion d'acide tartrique égale ou supérieure à 45/100 persiste en présence des acides, des alcalis, des carbonates alcalins, pourvu qu'ils soient exempts de chaux, en présence des sels ammoniacaux, de l'alcool, de l'éther, etc.

Le fer est presque entièrement précipité quand on chauffe à l'ébullition, ou quelques heures après qu'on a ajouté à la liqueur de l'eau contenant des sels calcaires.

Dans la pratique, on dissout dans l'eau acidulée 0^{gr},455 de la ma-

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 417 (1868).

(2) L'auteur dit, sans doute par erreur, *supérieure*. (*Réd.*)

tière à essayer ; on étend d'eau pour faire un volume déterminé, par exemple 100 centimètres cubes; on prélève 10 centimètres cubes, et suivant que la matière contient 1, 2, 3.... *n* centièmes d'acide tartrique, on peut ajouter 1, 2, 3.... *n* milligrammes de fer qui reste dissous. On arrive ainsi à avoir nettement, dans deux essais, les résultats différents, savoir :

avec *n* milligrammes de fer, solution limpide;
— $n+1$ — — précipité.

n est le nombre de centièmes d'acide tartrique que contient la matière.

Le dosage de l'acide tartrique dans les tartrates donne à 1/100 près la proportion d'acide tartrique qu'indique la théorie.

Pour les vins et le cidre, on opère sur une quantité 100 fois plus grande, en mesurant $45^{cc},5$, étendant le volume à 100 centimètres cubes. On obtient alors, en opérant sur 10 centimètres cubes, le nombre de décigrammes d'acide tartrique contenu par litre.

Si les deux acides tartrique et malique existent à la fois dans le vin ou dans le cidre, l'essai permet de les évaluer ensemble en acide tartrique.

Pour doser le fer, on se sert d'une solution titrée d'acide tartrique ; 100 milligrammes d'acide rendent solubles $0^{gr},2197$. On dissout $2^{gr},197$ de la matière, on étend la liqueur à 100 centimètres cubes, on en prélève 10 et on cherche le plus petit nombre *n* de milligrammes d'acide pouvant dissoudre le fer.

La méthode s'applique à l'aluminium, au manganèse, au chrome, en un mot aux métaux qui, comme le fer, ont la propriété de se dissoudre dans l'ammoniaque en présence de quantités déterminées d'acide tartrique ou malique.

Séparation du cérium, du didyme et du lanthane, par MM. PATTISON et J. CLARK (1).

Lorsqu'on évapore à sec du chromate de cérium et qu'on sèche le résidu à 110°, il se décompose et il reste une poudre insoluble dans l'eau; les chromates de lanthane et de didyme n'éprouvent pas de décomposition dans ces circonstances. On peut utiliser cette propriété comme moyen de séparation. A cet effet, on traite les trois oxydes par une solution d'acide chromique, jusqu'à dissolution complète, puis on évapore la solution et l'on sèche à 110° pour reprendre le résidu par

(1) *Chemical News*, décembre 1867, p. 259. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 191.

de l'eau bouillante, on dissout le lanthane et le didyme, tandis que le cérium reste à l'état d'oxyde blanc jaunâtre insoluble. Cet oxyde est presque insoluble dans les acides; on le rend soluble en le fondant avec du sulfate acide de potassium. Il ne reste pas trace de cérium dans la solution de lanthane et de didyme, aussi cette séparation peut-elle être quantitative.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques sulfocyanates et sur la séparation de quelques bases, par M. W. SKEY (1).

Sulfocyanate de cobalt. — La solution de sulfocyanate de potassium colore seulement en brun les sels de cobalt, mais si l'on ajoute de l'éther, celui-ci se colore en bleu et fournit par l'évaporation de beaux cristaux bleu foncé. Si l'on ajoute de l'alcool au lieu d'éther, on obtient également une coloration bleue; celle-ci est détruite par l'acétate de soude, le sublimé corrosif et l'hyposulfite de soude.

Sulfocyanate d'urane. — Le chlorure d'urane additionné de sulfocyanate, fonce beaucoup en couleur et cède du sulfocyanate d'urane à l'éther.

Sulfocyanate de molybdène. — Une solution chlorhydrique d'acide molybdique se colore en jaune foncé par l'addition de sulfocyanate. Cette coloration s'altère à l'air; en contact avec l'éther, la solution devient rouge foncé; cette coloration a lieu également par l'addition d'une lame de zinc, et l'éther dissout alors du sulfocyanate de molybdène en se colorant en rouge magenta. L'acétate de soude détruit cette coloration.

Le *sulfocyanate de tungstène* s'obtient le plus facilement en traitant par l'acide chlorhydrique et l'éther le précipité grenu obtenu par le mélange des solutions de tungstate d'ammoniaque et du sulfocyanate de potassium; l'éther se colore bientôt en jaune.

Le *sulfocyanate d'or* est soluble dans l'éther et dans l'alcool, mais peu dans l'eau; la solution éthérée est rouge.

Le *sulfocyanate de cuivre* est soluble dans l'éther en présence d'un excès d'acide sulfocyanique; la solution est brune.

(1) *Chemical News*, oct. 1867, p. 201. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 123.

On n'a pas pu obtenir de sulfocyanates de manganèse, d'alumine, de chrome et de platine solubles dans l'éther. La solubilité du sulfocyanate de fer dans l'éther est telle que ce liquide enlève à l'eau tout le sulfocyanate de fer qu'elle tient en dissolution.

L'auteur pense que la solubilité des sulfocyanates dans l'éther permet de séparer : 1° le fer des terres alcalines, de l'alumine, des oxydes de chrome et de manganèse, aussi bien que de l'urane, du platine et du nickel; 2° le cobalt du nickel; 3° l'or du platine.

Pour séparer le fer, les solutions doivent être étendues et fort peu acides.

Sur le chlorosulfoforme, par M. HARTLEY (1).

Ce nouveau produit fut obtenu accidentellement dans la préparation du chlorure de carbone C^2Cl^4. Pour débarrasser le produit brut d'une certaine quantité de sesquichlorure C^2Cl^6, l'auteur avait tenté de réduire celui-ci par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium,

$$C^2Cl^6 + 2KHS = C^2Cl^4 + 2KCl + H^2S + S;$$

la solution alcoolique fut alors précipitée par l'eau et le chlorure de carbone soumis à la distillation. Ce dernier laissa un résidu blanc qui, chauffé seul, donna un sublimé de soufre et de fines aiguilles; celles-ci dissoutes dans l'alcool, décolorées par le noir animal, cristallisèrent de nouveau par l'évaporation en conservant une teinte jaune. Leur composition est exprimée par la formule

$$C^2Cl^2S^3;$$

on peut donc les envisager comme du sulfoforme dont les 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par du chlore.

Le chlorosulfoforme possède une odeur désagréable; il se dissout difficilement dans l'alcool et l'éther, facilement dans le chloroforme, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone. Il ne fond pas au-dessous de 250° et se sublime avant de fondre. Chauffé à 130° avec de l'acide nitrique, il se décompose en acide sulfurique et en lamelles cristallines blanches renfermant encore du soufre.

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. V, p. 38. — *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 60 (1867), n° 9.

Sur la présence de la triméthylamine dans le vin, par M. E. LUDWIG (1).

Du vin d'Autriche, débarrassé de son alcool par la distillation, fut distillé avec précaution en présence de soude caustique aussi longtemps que le liquide distillait alcalin; celui-ci, neutralisé par de l'acide sulfurique, fut évaporé au bain-marie, et le résidu renfermant beaucoup de sulfate d'ammoniaque fut épuisé par l'alcool absolu, qui ne dissout pas ce sel; enfin, la solution alcoolique fut distillée avec de la soude, et les vapeurs reçues dans de l'acide chlorhydrique pour transformer en chlorure la base qui se trouvait à l'état de sulfate. La solution chlorhydrique concentrée fut additionnée de chlorure de platine, puis évaporée lentement dans le vide. Il se sépara ainsi de beaux cristaux orange présentant la composition et tous les caractères du chloroplatinate de triméthylamine.

Sur la constitution du biuret, par MM. HUPPERT et J. DOGIEL (2).

Dans son *Traité de Chimie*, M. Erlenmeyer envisage le biuret comme l'amide allophanique, mais sans en donner de preuves. Les auteurs annoncent qu'ils ont réussi à transformer l'éther allophanique en biuret. Ils se réservent de faire connaître plus tard le détail de leurs recherches. Celles-ci ont été entreprises surtout pour faire voir que la créatine est de l'amide méthylhydantoïque; l'acide allophanique appartenant à la même série que l'acide méthylhydantoïque, et la créatine à celle du biuret, l'une des transformations prouvera la possibilité de l'autre. Si les auteurs ont fait leurs expériences sur l'acide allophanique, c'est que ce dernier est plus facile à obtenir que l'acide méthylhydantoïque.

Les auteurs indiquent en outre une méthode de préparation du biuret plus avantageuse que le procédé ordinaire (fusion de l'urée). Dans la préparation de l'acide cyanurique suivant la méthode de M. Wurtz (action du chlore sur l'urée fondue), il y a toujours du biuret de formé lorsqu'on ne dépasse pas 150°. Si l'on ne fait agir le chlore à cette température que jusqu'à ce que la masse soit devenue pâteuse, celle-ci renferme principalement du biuret qu'on fait cristalliser après s'être

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 46 (1868), n° 1.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 691.

débarrassé d'un peu d'acide cyanurique formé, en le précipitant par l'acétate de plomb.

Sur la préparation de l'oxychlorure de carbone, par MM. Th. WILM et G. WISCHIN (1).

Les auteurs préparent le gaz phosgène par l'action directe du chlore sur l'oxyde de carbone au soleil comme par la méthode ordinaire; ils ont seulement perfectionné l'appareil qui sert à sa production : le chlore sec et l'oxyde de carbone purifié et desséché se rendent d'abord, avec des vitesses à peu près égales, en laissant pourtant dominer un peu l'oxyde de carbone, dans un ballon de 10 litres en verre blanc, portant un bouchon en caoutchouc percé de trois trous, deux pour faire arriver les gaz au fond du ballon, le troisième pour donner issue aux gaz qui se rendent dans un second ballon, dans lequel la combinaison s'achève; en sortant de ce second ballon, le phosgène est à peu près pur, au moins exempt de chlore. Ils ont pu, en le faisant arriver dans de l'alcool absolu, préparer ainsi en un jour 2 à 3 livres d'éther chloroxycarbonique (2).

Synthèse de l'éther allophanique, par MM. Th. WILM et G. WISCHIN (3).

L'éther allophanique s'obtient en chauffant, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, équivalents égaux d'urée et d'éther chloroxycarbonique. D'après cette réaction l'éther allophanique représente de l'urée dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par le groupement monoatomique $C^2O^2,C^4H^5O^2$:

$$\underset{\text{Urée.}}{Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.} + Cl(C^2O^2)C^4H^5O^2 = HCl + \underset{\text{Éther allophanique.}}{Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2,C^4H^5O^2,H.\\H^2\end{matrix}\right.}$$

M. Kolbe préfère l'envisager comme du carbamate d'éthyle dans lequel le groupe AzH^2 est remplacé par de l'urée moins 1 at. H.

$$\underset{\text{Éther carbamique.}}{C^4H^5O,H^2Az(C^2O^2)O} \qquad \underset{\text{Éther allophanique.}}{C^4H^5O\ \left.\begin{matrix}C^2O^2H^2Az\\H\end{matrix}\right\}Az(C^2O^2)O.}$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 5.

(2) Ce procédé est celui généralement employé. Il a servi à M. Harnitzky à faire ses belles synthèses. (*Réd.*)

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 5.

Synthèse de l'acide salicylique, par MM. Th. WILM et G. WISCHIN (1).

Lorsqu'à un mélange à équivalents égaux d'acide phénique et d'éther chlorocarbonique on ajoute assez de sodium pour enlever tout le chlore, il se produit une réaction très-vive avec formation d'éther salicylique et de beaucoup d'éther éthylphényle-carbonique.

L'acide salicylique, isolé de son éther ainsi formé, présente les propriétés caractéristiques de l'acide salicylique (2). L'éther salicylique ne prend pas naissance si l'on refroidit le mélange précédent par de la glace.

Sur l'acide diéthoxalique, par MM. A. GEUTHER et B. WACKENRODER (3).

I. *Sur la non-identité de l'acide diéthoxalique avec l'acide leucique.* — Les sels de l'acide leucique ont déjà été étudiés par M. Waage (4) et par M. Thudichum; quelques diéthoxalates ont été décrits par MM. Frankland et Duppa (5). La comparaison de ces deux classes de sels indique que les deux acides ne sont pas identiques. Les auteurs ont préparé l'acide diéthoxalique en décomposant par l'acide chlorhydrique son éther obtenu par la méthode de MM. Frankland et Duppa. Cet acide fondait à 74°,5 et était soluble dans 2 p. 85 d'eau à 17°. Son *sel ammoniacal* cristallise de sa solution ammoniacale en larges lames incolores, tandis que le *leucate d'ammonium* de M. Waage est sirupeux et incristallisable.

Le *leucate de zinc* a été obtenu par M. Thudichum en masses cristallines formées d'aiguilles soyeuses blanches, perdant de l'eau à 100°; M. Waage l'a obtenu en lamelles soyeuses très-légères, ne perdant leur eau de cristallisation qu'à 120-130°; il se dissout dans 300 parties d'eau

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 6.

(2) On se rappelle que M. Harnitz-Harnitzky (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 322) a obtenu du chlorure de benzoïle, et par suite de l'acide benzoïque, par l'action de l'oxychlorure de carbone sur la benzine. Il ne serait pas sans intérêt de bien spécifier si, dans l'expérience de MM. Wilm et Wischin, c'est bien l'acide salicylique lui-même, et non un de ses isomères, qui prend naissance. Ed. W.

(3) *Jena'sche Zeitschrift*, t. III, p. 421. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 705.

(4) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 492, et t. V, p. 70.

(5) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 361, et t. V, p. 502.

à 16° et dans 204 parties d'eau bouillante; il est plus soluble dans l'alcool bouillant.

Le diéthoxalate de zinc forme, d'après MM. Frankland et Duppa, des écailles nacrées moins solubles que le sel précédent. Les auteurs l'ont obtenu en aiguilles blanches groupées concentriquement, ne perdant pas d'eau à 100° ni à 125°, et plus soluble dans l'eau à froid qu'à chaud, il est presque insoluble dans l'alcool absolu. Les *sels de cuivre* des acides leucique et diéthoxalique sont également différents; le premier est peu soluble et forme des flocons verts ou de petits cristaux grenus; le second est au contraire soluble, puisqu'il forme une masse gommeuse incristallisable. Le *sel d'argent* enfin de l'acide leucique est anhydre, celui de l'acide diéthoxalique contient une molécule d'eau qui ne se dégage pas à 100°.

II. *L'acide diéthoxalique est-il de l'acide éthyloxéthylacétique (éthylétherglycolique, diéthylglycolique* ou *diéthylène glycolique)?* — Pour résoudre cette question, les auteurs ont cherché à préparer le véritable acide diéthylglycolique $C^6H^{12}O^3$, puis ils ont fait agir comparativement le chlorure de phosphore, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique sur l'acide diéthoxalique et sur l'acide éthylglycolique $C^6H^{12}O^3$. Ils ont essayé de préparer l'acide diéthylglycolique en traitant d'abord l'éther-glycolate de sodium fondu par du sodium, puis le produit de la réaction par de l'iodure d'éthyle; mais le résultat ne fut pas satisfaisant, car les analyses du produit distillé, après séparation de l'iodure de sodium formé et de l'iodure d'éthyle en excès, ne permettent pas d'admettre qu'il s'était formé d'éther diéthylglycolique, mais bien un mélange d'acide et d'éther éthéroglycoliques.

Dans une autre expérience on fit agir l'éthylate de sodium à 150° sur l'éthéroglycolate d'éthyle, pensant qu'il se formerait de l'alcool et du diéthylglycolate de sodium, et faisant ensuite agir l'iodure d'éthyle sur le produit de la réaction; mais les résultats furent les mêmes que dans la première expérience. Enfin, une troisième expérience faite en partant de l'action du sodium sur l'éthylglycolate de sodium et l'action subséquente de l'iodure d'éthyle donna également un résultat négatif; dans ce cas, les auteurs ont obtenu deux combinaisons, l'une bouillant à 255°, l'autre à 270°; la première peut être regardée comme de l'éther éthylglycolique, $C^{10}H^{18}O^5$, la seconde comme l'éther d'un acide diéthylglycolique, $C^{12}H^{22}O^5$.

Action du chlorure de phosphore, de l'anhydride phosphorique et de l'acide chlorhydrique sur l'éther éthéroglycolique. — Cette action est nulle au moins une grande partie du produit reste inaltérée tandis qu'une

portion est tout à fait charbonnée. L'anhydride phosphorique se comporte de même, ce qui montre que l'éther éthéroglycolique ne se comporte pas comme l'éther diéthyloxalique, celui-ci étant attaqué par ces deux agents (Frankland et Duppa).

L'acide chlorhydrique concentré décompose l'éthéroglycolate d'éthyle à 150° en produisant du chlorure d'éthyle, de l'acide glycolique et un peu d'acide oxéthylacétique.

Action des mêmes agents sur l'acide diéthoxalique. — L'acide chlorhydrique concentré, en agissant à 100° sur l'éther diéthoxalique, met de l'acide diéthoxalique et du chlorure d'éthyle en liberté, sans autre produit de décomposition; mais si l'on fait intervenir une température de 130-150°, il ne se forme presque pas d'acide diéthoxalique, mais deux autres combinaisons, en même temps que de l'alcool et de l'acide carbonique; il se forme deux couches, la supérieure est formée en partie de chlorure d'éthyle. Les deux nouvelles combinaisons peuvent être séparées par distillation, après avoir saturé la liqueur avec de la soude; le produit le plus volatil distille alors avec l'alcool, on l'en sépare par le chlorure de calcium; on acidule alors le résidu alcalin avec de l'acide sulfurique, il se trouble, et il s'en sépare une huile qui se concrète en cristaux et que l'on distille avec de l'eau où on les retrouve non dissous.

Le premier produit bout principalement de 100 à 102° et renferme un composé $C^5H^{10}O$ bouillant régulièrement à 101°. C'est un liquide incolore, d'une odeur acétonique, d'une densité égale à 0,811 à 11°,5, l'eau la dissout assez facilement, elle est neutre et ne se combine pas aux bisulfites. Elle a la composition et le point d'ébullition de l'aldéhyde valérique, du méthylbutyral et de l'éthylacétone; les autres acétones ayant la même composition bouillent à des températures un peu différentes : ce sont la propione obtenu par le butyrate de chaux (110°) et la diméthylacétone (90-95°); mais tous ces corps se combinent aux bisulfites alcalins; une seule acétone, la propione, obtenue par le propionate de baryum ainsi que, synthétiquement, par l'action du chlorure de propionyle sur le zinc-éthyle (propionéthyle), partage avec le nouveau produit la propriété de ne pas se combiner aux bisulfites alcalins; c'est avec cette acétone que le nouveau produit paraît identique. Quant aux portions très-peu abondantes qui passent entre 102 et 185°, elles fournissent un produit ayant pour composition $C^{18}H^{36}O^5$.

Le produit acide cristallisé qui se forme en même temps renferme $C^6H^{10}O^2$; il forme de longues aiguilles incolores, d'une odeur particulière, fusibles à 41°,5, très-peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool

l'éther, l'ammoniaque, la baryte et la soude. Sa composition et ses propriétés sont celles de l'acide éthylcrotonique que MM. Frankland et Duppa ont obtenu par l'action du chlorure de phosphore sur l'éther diéthoxalique, seulement le point de fusion qu'ils indiquent est 39°,5 et leur sel barytique est savonneux, tandis que le sel de baryte du nouvel acide donne de beaux cristaux incolores, solubles dans l'eau. Le sel ammoniacal cristallise également bien; mais il perd facilement un peu d'ammoniaque. Les deux acides donnent un précipité cristallin avec l'azotate d'argent.

Le perchlorure de phosphore agit très-difficilement sur l'acide diéthoxalique; il se dégage de l'acide chlorhydrique, mais pas de chlorure d'éthyle, et, la réaction terminée, le mélange se trouve liquéfié. Si l'on verse ce mélange dans de l'eau froide, l'oxychlorure de phosphore disparaît et il se sépare un liquide oléagineux incolore, d'une odeur aromatique. L'eau décompose lentement ce produit en donnant de l'acide chlorhydrique; pour l'analyser, on rendit cette décomposition complète dans un tube scellé et chauffé à 100° pour examiner l'acide qui en résulte; cet acide n'est autre que l'acide diéthoxalique, et le produit oléagineux est très-probablement $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Cl}$, c'est-à-dire le chlorure de l'acide diéthoxalique. Si l'on distille le produit de la réaction, il passe d'abord un peu d'oxychlorure de phosphore, puis le thermomètre monte rapidement, le produit se colore et il distille un corps qui, additionné d'eau, se prend en cristaux dont le point de fusion 41°,5 est le même que celui de l'acide $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique.

Sur les dérivés sulfurés du mésitylène, par M. A. HOLTMEYER (1).

Chlorure mésitylène-sulfureux, $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{SO}^2\text{Cl}$. Ce chlorure s'obtient en chauffant légèrement le mésitylène-sulfate de sodium sec par du perchlorure de phosphore; lorsque le mélange s'est réduit en bouillie, on le verse dans de l'eau froide; le chlorure cherché se réunit en une huile plus dense que l'eau, qui ne tarde pas à se concréter. Ce chlorure est soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'où il cristallise en grandes tables fusibles à 57°. La soude le transforme en mésitylène-sulfate de sodium; soumis à la distillation sèche, il donne de l'acide sulfureux et du mésitylène. L'alcool le transforme à l'ébullition en un produit liquide, qui est probablement l'éther mésitylène-sulfurique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 686.

Acide mésitylène-sulfureux, $C^9H^{11}SO^2.H$. Le chlorure précédent, mélangé d'amalgame de sodium, est introduit dans un mélange de benzine et de toluène; il s'établit aussitôt une réaction; quand elle est terminée, on décante la benzine, on reprend la masse par un peu d'eau et l'on met l'acide mésitylène-sulfureux en liberté, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à son sel de sodium ainsi dissous.

L'acide mésitylène-sulfureux est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud; il se dépose par le refroidissement en longues aiguilles d'un aspect mat; dans l'alcool, il cristallise en faisceaux d'aiguilles. Cet acide est inaltérable à l'air sec; il fond à 98-99°.

Le *sel d'argent*, $C^9H^{11}SO^2Ag$, forme une masse gélatineuse jaune pâle.

Le *sel de baryum*, $(C^9H^{11}SO^2)^2Ba$, cristallise en longues aiguilles ou en larges tables rhomboédriques perdant leur eau de cristallisation à l'air.

Le *sel de calcium* forme des aiguilles facilement solubles; le *sel de cuivre* ressemble au sulfate de cuivre; le *sel de plomb* forme de longues aiguilles transparentes, solubles dans l'eau. Le chlorure ferrique occasionne dans la solution aqueuse de l'acide un précipité jaune-orange. Le nitrate de mercure y produit un précipité insoluble blanc, noircissant rapidement.

L'*amide mésitylène-sulfureux*, $C^9H^{11}SO^2.AzH^2$, se forme par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure correspondant. C'est une masse blanche qui se dépose de sa solution aqueuse ou alcoolique en longues aiguilles vitreuses fusibles à 141-142°. Cette amide ne se combine ni aux acides ni aux bases.

Le *sulfhydrate de mésitylène*, $C^9H^{11}SH$, se forme lorsqu'on traite le chlorure mésitylène-sulfureux par le zinc et l'acide sulfurique; après quelque temps on distille, et le sulfhydrate passe avec la vapeur d'eau. C'est un liquide bouillant à 228-229°, qui ne se concrète pas dans un mélange réfrigérant; sa densité est égale à 1,0192. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Sa *combinaison argentique*, $C^9H^{11}SAg$, forme un précipité un peu soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool bouillant.

Sa *combinaison mercurique* s'obtient par l'action de l'oxyde de mercure sur la solution alcoolique du sulfhydrate; insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare en aiguilles soyeuses. Le sulfhydrate de mésitylène donne, avec l'acétate de plomb, un précipité orange légèrement soluble dans l'eau bouillante; avec le nitrate de bismuth, un précipité cristallisable dans l'alcool en aiguilles jaune-verdâtre.

Le sulfhydrate de mésitylène donne encore un précipité blanc avec les sels de cadmium, un précipité rougeâtre avec le chlorure de palladium, et un précipité vert avec le chlorure platinique. L'acide sulfurique le colore en violet ; en ajoutant ensuite de l'eau, on sépare une résine violette soluble dans l'alcool.

Le *bisulfure de mésitylène*, $(G^9H^{11})^2S^2$, se forme lorsqu'on traite la solution alcoolique de sulfhydrate par la soude. Il forme des lamelles ou des tables brillantes, d'un jaune pâle, fusibles à 125°, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Transformation de l'oxyde de mésityle en mésitylène et en un hydrocarbure $G^{10}H^{14}$, par M. A. HOLTMEYER (1).

De l'acétone, saturée d'acide chlorhydrique, fut lavée, après huit jours, avec de l'eau ; la portion insoluble dans l'eau fut séchée et distillée. La portion passant entre 90° et 100° fut traitée par la potasse alcoolique ; il se sépara du chlorure de potassium et l'eau précipita alors une huile qui, soumise à la distillation fractionnée, donna d'abord, à 128-130°, un peu d'oxyde de mésityle, puis de la phorone, etc. L'oxyde de mésityle ainsi obtenu fut traité pendant deux jours par de l'acide sulfurique concentré, puis soumis à la distillation ; on obtient ainsi un hydrocarbure bouillant à 163-166°, et un autre à 195°. Le premier est du mésitylène ; voici comment l'auteur exprime sa formation par l'acétone, puis l'oxyde de mésityle :

$$1)\quad \underset{\text{Acétone.}}{2G^3H^6O} - H^2O = \underset{\text{Oxyde de mésityle.}}{G^6H^{10}O};$$

$$2)\quad \underset{\text{Oxyde de mésityle.}}{3G^6H^{10}O} - 3H^2O = \underset{\text{Mésitylène.}}{2G^9H^{12}}.$$

L'hydrocarbure bouillant à 195° se forme surtout en abondance lorsque le contact avec l'acide sulfurique est très-prolongé ; il est souillé de produits sulfurés, notamment de sulfhydrate de mésitylène, dont on le débarrasse en le distillant sur du sodium.

Sa composition est $G^{10}H^{14}$. Traité par 4 atomes de brome, il donne une combinaison bromée cristallisable en aiguilles et renfermant

$$G^{10}H^{12}Br^2.$$

Un mélange d'acides sulfurique et nitrique le transforme en un produit nitré cristallisant dans l'alcool ou la benzine en aiguilles brillantes

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 688.

ayant pour composition $C^{10}H^{11}(AzO^2)^3$. Il se dissout dans l'acide sulfurique en donnant un acide conjugué, dont le sel barytique

$$(C^{10}H^{13}SO^2O)^2Ba$$

cristallise en aiguilles d'un aspect gras.

Cet hydrocarbure, traité par l'acide nitrique étendu de la moitié de son poids d'eau, s'oxyde et donne un acide qui, privé des produits nitrés qui l'accompagnent, cristallise en une masse blanche ; le sel barytique cristallise en mamelons. Pendant cette oxydation, on remarque l'odeur de l'acide butyrique.

Recherches sur les produits d'oxydation du mésitylène, par MM. R. FITTIG et E. de FURTENBACH (1).

I. *Acide mésidique.* — Dans le but de préparer de grandes quantités d'acide trimésique (2), les auteurs traitèrent d'abord l'acide mésitylénique par du zinc et de l'acide chlorhydrique pour détruire les corps nitrés qui l'accompagnent, puis ils l'oxydèrent par l'acide chromique. L'acide mésitylénique s'oxyde beaucoup plus lentement. Le produit d'oxydation enlevé par l'agitation avec de l'éther fut alors dissous dans l'ammoniaque et l'acide trimésique précipité par le chlorure de baryum. La liqueur filtrée de ce précipité donne, lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique, un acide très-peu soluble. Cet acide fut soumis longtemps à l'ébullition avec de l'eau pour le priver de l'acide mésitylénique qu'il pouvait renfermer. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on l'obtient pur ; il renferme alors $C^9H^8O^4$; les auteurs le nomment *acide mésidique* ; comme produit d'oxydation il est intermédiaire entre les acides mésitylénique $C^9H^{10}O^2$ et trimésique $C^9H^6O^6$. Les auteurs sont portés à croire qu'il ne résulte pas de l'action de l'acide chromique sur l'acide mésitylénique, mais qu'il se forme en même temps que ce dernier.

L'acide mésidique est à peu près insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther. Il cristallise en fines aiguilles ou en agglomérations confuses de petits cristaux. Il fond à 287-288° et se concrète à 286°. Il est bibasique.

Le *sel barytique* $BaC^9H^6O^4 + H^2O$ est soluble et forme des cristaux blancs réunis en choux-fleurs.

Le *sel de calcium* $CaC^9H^6O^4 + H^2O$ est moins soluble que le précédent ; petits cristaux incolores et argentins.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 1.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 51 (1867).

Le *sel d'argent* $Ag^2C^9H^6O^4$; cristaux incolores arborescents, un peu solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de potassium* $K^2C^9H^6O^4$ est soluble ; il cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes.

La solution neutre du sel ammoniacal donne avec le sulfate de cuivre, l'azotate de plomb, le chlorure ferrique et le sulfate de zinc, de volumineux précipités peu solubles.

Le *mésidate d'éthyle* $(C^2H^5)^2C^9H^6O^4$ forme une masse cristalline radiée, incolore, soluble dans l'alcool et fusible à 35°.

L'acide mésidique se transforme en acide trimésique lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique ; mais cette oxydation est plus lente que pour l'acide mésitylénique, probablement parce qu'il est moins soluble que ce dernier.

L'acide mésidique est différent des acides insolinique, caféique et isuvitique, mais les auteurs le regardent comme identique avec l'acide uvitique obtenu par M. Finck par l'action de la baryte sur l'acide pyruvique (1). La seule différence existe dans le sel de zinc ; le mésidate de zinc se précipite lorsqu'on ajoute une solution neutre d'acide mésidique à une solution même étendue de sulfate de zinc, tandis que d'après M. Finck l'acide uvitique ne donne pas de précipité; mais comme dans le premier cas le précipité ne se forme pas dans une liqueur ammoniacale, il serait possible que M. Finck eût opéré dans une semblable liqueur. L'identité de ces deux acides n'a rien d'étonnant, quand on considère la constitution des deux corps qui leur donnent naissance :

CH^3	CH^3
CO	CO
CH^3	CO,OH
Acétone.	Ac. pyruvique.

Dans les deux cas, la molécule est triplée; dans l'acide pyruvique un groupe méthyle de l'acétone est déjà oxydé, tandis que par l'acide mésidique cette oxydation ne se produit que sur la molécule triplée.

I. *Acide trimésique.* — Le *trimésate de calcium* $Ca^3(C^9H^3O^6)^2 + H^2O$ forme des agrégations de cristaux incolores, assez solubles dans l'eau.

Le *trimésate neutre de sodium* $Na^3C^9H^3O^6$ forme une masse cristalline soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Le *sel acide* $NaH^2.C^9H^3O^6$ se sépare en lamelles brillantes dès qu'on ajoute une solution de carbonate de sodium à une solution bouillante d'acide tri-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 440 (1862).

mésique ; ce sel, très-peu soluble à froid, est moins soluble dans l'eau bouillante que l'acide lui-même.

Le *sel acide de potassium* $KH^2C^9H^3O^6$ ressemble au sel acide de sodium, seulement il cristallise en fines aiguilles.

Le *trimésate de zinc* $Zn^3(C^9H^3O^6)^2 + 2H^2O$ cristallise en beaux prismes incolores, peu solubles.

Le *trimésate de nickel* $Ni^3(C^9H^3O^6)^2$ est un peu soluble à chaud, peu soluble à froid et se sépare en fines aiguilles vertes.

Trimésate de cuivre $Cu^3(C^9H^3O^6)^2 + H^2O$; précipité volumineux bleu clair, peu soluble à l'ébullition.

Le chlorure ferrique et l'azotate de plomb donnent des précipités volumineux avec le trimésate neutre de sodium ; les sulfates de magnésie et de manganèse ne le précipitent pas.

Trimésate d'éthyle $(C^2H^5)^3C^9H^3O^6$. Longs prismes transparents et soyeux, fusibles à 129°.

L'acide trimésique, chauffé à une haute température avec un excès de chaux, donne un liquide bouillant à 80° et formé en grande partie de benzine ; la réaction a lieu sans doute suivant l'équation

$$C^9H^6O^6 = C^6H^6 + 3CO^2.$$

La production de la benzine dans cette réaction présente un grand intérêt ; elle rend compte de la constitution du mésitylène ; elle permet de réaliser la formation de composés aromatiques en partant de l'acétone.

Sur l'existence de l'alcool propylique normal et quelques-uns de ses dérivés, par MM. R. FITTIG, J. KŒNIG et C. SCHÆFFER (1).

On sait que M. Butlerow a obtenu de l'alcool isopropylique par l'action du zinc-méthyle sur l'iodhydrine du glycol ; M. Linnemann l'a également obtenu en transformant le cyanure d'éthyle en propylamine par l'hydrogène naissant, puis en faisant agir l'acide azoteux sur la propylamine ; la théorie indiquerait dans ce cas la formation de l'alcool propylique normal. Aussi beaucoup de chimistes sont-ils portés à croire que ce dernier ne peut pas exister, d'autant plus que l'on a souvent cherché en vain l'alcool propylique de fermentation. Malgré cela, les auteurs ne doutent pas de son existence et de la justesse des faits signalés autrefois par M. Chancel.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 44.

Ils ont employé pour ces expériences un alcool propylique du commerce de la fabrique de M. Marquart de Bonn. Cet alcool renfermait des quantités notables d'alcools éthylique et amylique, en même temps que butylique, ce qui ne permet pas de douter qu'il ne fût de l'alcool de fermentation. Il fut transformé directement en bromures, et ceux-ci soumis à la distillation fractionnée; les portions bouillant au-dessous de 60° et au-dessus de 100° furent mises de côté, et l'on obtint une quantité assez considérable d'un bromure bouillant entre 71 et 71°,5; celui-ci était incolore, mais devenait jaunâtre à la lumière; son analyse s'accorde avec la formule C^3H^7Br.

Le bromure isopropylique de M. Linnemann bout à 60-63°, tandis que le bromure normal doit, d'après la loi qu'on observe dans la série homologue (augmentation de 29° pour CH^2), bouillir à 71°.

M. Bauer a fait voir qu'un mélange de molécules égales de bromures d'éthylène et de propylène bout à une température constante et ne se laisse pas séparer par la distillation; il aurait pu se faire que le bromure de l'auteur, bouillant à 71°, fût également un mélange de bromures d'éthyle et de propyle.

Pour s'assurer qu'il n'en était pas ainsi, les auteurs ont employé ce bromure à la synthèse d'hydrocarbures aromatiques; dans le cas d'un mélange, on devrait avoir, en le combinant avec la benzine ou le toluène, deux hydrocarbures différents, mais l'expérience a montré que dans les deux cas il ne se forme qu'un seul hydrocarbure, du propylbenzol ou du propyltoluol, qui furent ainsi obtenus en grande quantité et sans produits secondaires.

Ces expériences ont montré en outre que la *propylbenzine* n'est pas identique avec le *cumol* de l'acide cuminique; il bout en effet entièrement à 157-157°,5, tandis que le cumol bout à 151-152°; l'un et l'autre donnent de l'acide benzoïque par l'oxydation; les auteurs poursuivent l'étude comparative de ces deux isomères et se proposent également de préparer l'isopropyle-benzine par le bromure isopropylique.

Le propyletoluol préparé comme la propylbenzine bout à 178-179°. Il forme un acide sulfoconjugué dont le sel barytique est soluble dans l'eau et l'alcool et cristallise en lamelles incolores renfermant

$$Ba(C^{10}H^{13}SO^3)^2 + 3H^2O,$$

comme le cymolsulfate auquel il ressemble complétement. Par l'oxydation du propyltoluol on obtient un acide toluique identique avec celui provenant du xylol, et fusible à 276°; oxydé par l'acide chromique, il donne un acide identique avec l'acide téréphtalique.

Dans toutes ces réactions, le propyltoluol se comporte comme le

cymol. Un mélange d'acides sulfurique et nitrique le transforme en composés nitrés incristallisables, mais on sait que les produits correspondants du cymol ne cristallisent aussi que très-difficilement et qu'il faut opérer sur une grande quantité de cet hydrocarbure; cette différence n'est donc pas une preuve suffisante que ces corps sont différents.

Les expériences précédentes serviront peut-être à établir aussi la constitution du cymol, car si l'on peut montrer que le cumol est de l'isopropyle-benzine, il est à peine permis de douter que le cymol soit de l'isopropyle-toluol.

Finalement, les auteurs ont oxydé le bromure de propyle par l'acide chromique, et ont obtenu un acide dont le sel d'argent a la composition et toutes les propriétés du propionate d'argent.

Sur l'alcool propylique de fermentation, par M. MENDELEJEFF (1).

L'auteur n'a pas pu obtenir d'alcool propylique dans les alcools de fermentation; les distillations qu'il a effectuées ont été faites avec un soin particulier; il a déterminé les densités des différentes portions; il n'a point obtenu d'alcool bouillant à 100°. Il se croit en droit de douter de l'existence de cet alcool propylique.

Transformation des combinaisons isopropyliques en combinaisons propyliques normales, par M. C. SCHORLEMMER (2).

Le sodium, en agissant sur l'iodure d'isopropyle, donne, en même temps que de l'isopropyle et du propylène, une quantité notable d'hydrure de propyle. On obtient ce dernier gaz en grande quantité en le traitant par le zinc et l'acide sulfurique. L'hydrure de propyle, exposé à la lumière diffuse avec son volume de chlore, donne des produits de substitution, entre autres un chlorure bouillant de 39 à 45° et renfermant G^3H^7Cl. Ce chlorure, transformé en acétate, puis oxydé par un mélange de bichromate et d'acide sulfurique étendu, donne un produit distillé acide qui, d'après l'analyse du sel d'argent, est un mélange d'acides acétique et propionique; en même temps il y a production d'acide carbonique et l'on sent l'odeur de l'aldéhyde et de l'acétone. L'auteur attribue ce résultat à la présence de vapeurs d'iodure d'isopropyle entraînées par l'hydrure; le chlore, en agissant sur ce mé-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 25.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 49.

lange, met de l'iode en liberté, et l'on sait que le chlore peut agir autrement en présence de l'iode que lorsqu'il est seul.

L'auteur a opéré en ajoutant directement du chlorure d'iode au mélange de chlore et d'hydrure de propyle exposé au soleil; dans ce cas il a obtenu, entre autres produits chlorés, le chlorure G^3H^7Cl, bouillant de 44 à 48°; c'est le chlorure de propyle normal, car il fournit un alcool propylique qui, par l'oxydation, se transforme en acide propionique, ainsi que l'ont fait voir les caractères et la composition de ses sels d'argent et de plomb. Le chlore seul transformerait sans doute l'hydrure d'isopropyle en chlorure isopropylique. Le chlore, en agissant sur l'iodure d'isopropyle, donne, lorsqu'on évite d'en employer un excès, de l'iode libre et du chlorure d'isopropyle bouillant à 37°; un excès de chlore produit, comme l'a montré M. Linnemann, de la trichlorhydrine.

L'auteur se propose de préparer de plus grandes quantités de chlorure propylique pour étudier les combinaisons propyliques normales.

Action de la potasse sur l'acroléine, par M. A. CLAUS (1).

L'auteur a fait voir (2) que l'acroléine, ajoutée à une solution alcoolique de potasse, se transforme en un isomère, l'*acide hexacrolique*. De nouvelles recherches lui ont fait voir qu'il se forme également dans ce cas un peu d'*acide acrylique*. L'auteur reçoit directement dans la potasse, sans la purifier, l'acroléine, qui se produit par l'action du bisulfate de potasse sur la glycérine (l'opération terminée, on fait servir l'appareil à une nouvelle opération, sans le nettoyer, ce qui offre l'avantage de ne pas incommoder l'opérateur et d'augmenter le rendement de l'opération suivante : en même temps on évite, dans les nouvelles opérations, la mousse qui se produit au début de la réaction; on peut faire servir la même cornue à cinq ou six opérations sans la vider). La potasse, alcoolique ou aqueuse, saturée d'acroléine, laisse déposer des flocons bruns d'acide hexacrolique lorsqu'on la sature par de l'acide sulfurique; en distillant ensuite la liqueur filtrée, il passe une solution étendue d'acide acrylique. Comme cet acide ne distille pas facilement avec la vapeur d'eau, il faut renouveler fréquemment l'eau pour prolonger la distillation. En saturant le produit de la distillation par du carbonate de plomb et concentrant la solution, on obtient l'acrylate de plomb en aiguilles, groupées en étoiles

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 51 (1868), n° 1.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 213.

et entourées d'une eau-mère sirupeuse verdâtre ; on obtient le sel pur en le rinçant à l'alcool et en le décolorant par le noir animal. 60 grammes de glycérine ne donnent guère que 4 à 5 grammes d'acrylate de plomb.

L'acide hexacrolique est doué d'une grande stabilité ; l'amalgame de sodium ne le modifie pas, comme pourrait le faire croire la facilité avec laquelle l'acroléine et l'acide acrylique fixent de l'hydrogène. Les hexacrolates donnent à la distillation une huile jaunâtre d'une odeur repoussante particulière ; l'étude de ce produit conduira peut-être à connaître la constitution de ce polymère de l'acroléine.

Sur quelques dérivés du toluène, par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (1).

I. *Toluènes trichlorés isomères.* Le chlorure C^6H^5,CCl^3 (*benzotrichloride*) de MM. Schischkoff et Roesing qui se forme par l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoïle s'obtient aussi par l'action, à l'ébullition, d'une quantité convenable de chlore sur le toluène. A cet effet on place le toluène dans un ballon taré qu'on pèse de temps en temps. Le produit, purifié par distillation fractionnée, renferme $C^7H^5Cl^3$ et bout à 214°. A 150°, l'eau le décompose en acide chlorhydrique et acide benzoïque. L'acide chromique le transforme facilement en *acide benzoïque* qui reste mélangé à un peu d'acide chlorobenzoïque.

Le *chlorure de benzylal chloré* (*gechlortes Bittermandelölchlorid*) $C^6H^4Cl,CHCl^2$, a déjà été décrit (2). L'essence d'amandes amères employé à sa préparation avait été obtenue à l'aide du toluène. Ce chlorure bout à 234° ; l'acide chromique le transforme en *acide parachlorobenzoïque*. Chauffé à 170° avec de l'eau, il se décompose en HCl et *aldéhyde parachlorobenzoïque*, qui se prépare ainsi très-aisément.

II. *Alcool paradichlorobenzylique*, $pC^6H^3Cl^2,CH^2HO$. Le chlorure de benzyle bichloré $C^6H^3Cl^2,CH^2Cl$ chauffé avec l'acétate de potasse donne facilement l'acétate de cet alcool ; l'alcool lui-même s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'acétate ; on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il fond à 77° et ne distille pas sans décomposition.

L'isomérie des *acides dichlorobenzoïques* n'est pas encore bien établie ; peut-être que l'acide dichlorobenzoïque proprement dit est iden-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 25.

(2) *Bulletin de la Société Chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 62 (1868).

tique avec l'acide dichlorodracylique. Si les auteurs conservent le nom d'alcool paradichlorobenzylique, c'est pour indiquer qu'il dérive directement du toluène.

III. *Alcool paradinitrobenzylique* $C^7H^6(AzO^2)^2O$. Si l'on dissout l'alcool nitrobenzylique dans de l'acide nitrique très-concentré, l'eau précipite de la solution un corps paraissant être l'alcool dinitré et sur lequel les auteurs se proposent de revenir.

Synthèse des acides aromatiques, par M. V. MERZ (1).

Acide benzoïque. — L'auteur a fait voir (2) que l'acide phénylsulfurique, traité par les carbonates alcalins, fournit un peu d'acide benzoïque. Cette transformation s'opère plus facilement en traitant d'abord le phénylsulfate de potassium par le cyanure de potassium et décomposant ensuite le cyanure de phényle par de la potasse. L'acide retiré du sel potassique ainsi obtenu possède la composition et les caractères de l'acide benzoïque, seulement il fond à 119°, et possède après la fusion un aspect moins cristallin et une transparence moins prononcée que celle de l'acide benzoïque ordinaire qui fond à 121°, ce qui est dû sans doute à quelque impureté. La benzine provenait du goudron de houille, il pouvait donc s'être formé un peu d'acide toluique; en oxydant le produit par de l'acide chromique, il se forma en effet un peu d'acide téréphtalique; l'acide benzoïque, débarrassé ainsi de cette impureté et purifié à la manière ordinaire, fondait alors à 120,5-121°. Sa quantité correspondait au tiers de la quantité théorique.

Acide toluique. — L'acide toluénylsulfurique fournit de même de l'acide toluique, seulement le cyanure de potassium donne lieu à plus de produits secondaires, notamment de carbonate d'ammonium, et la masse se charbonne beaucoup. L'acide toluique résultant fond à 175-176°, présente tous les caractères de l'acide toluique; son rendement n'est environ que d'un trentième. (Il est à remarquer qu'avec le paraphénylsulfate de potassium l'action du cyanure de potassium donne lieu à une carbonisation presque complète.)

Acide $C^{10}H^7,CO^2H$. — Le naphtylsulfate de potassium, traité par son poids de cyanure de potassium, donne, en même temps qu'un peu de carbonate et de cyanure d'ammonium, une grande quantité d'une huile jaune rougeâtre, verte par réflexion et se concrétant peu à peu.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 33.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 360 (1867).

La potasse alcoolique la dissout en produisant de l'ammoniaque; la liqueur alcoolique, étant évaporée et additionnée d'eau, laisse séparer une matière résineuse que l'éther peut enlever; enfin la solution aqueuse du sel alcalin restant donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité floconneux qu'on peut faire cristalliser dans l'eau bouillante et sublimer dans un courant d'acide carbonique. L'acide ainsi obtenu renferme $C^{11}H^8O^2$ et son sel d'argent $C^{11}H^7O^2Ag$; cet acide est à la naphtaline ce que l'acide benzoïque est à la benzine : c'est de l'acide naphtaline-carboxylique; sa formation résulte des équations

$$C^{10}H^7SO^3K + CAzK = SO^3K^2 + C^{10}H^7CAz$$
$$\text{et } C^{10}H^7CAz + 2H^2O = AzH^3 + C^{10}H^7,CO^2H.$$

Il cristallise dans l'eau bouillante en petites écailles blanches et brillantes; sublimé doucement, il forme de longues aiguilles brillantes. Il fond à 140° et bout, en se charbonnant en partie, à 300°. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement; ses vapeurs sont irritantes comme celles de l'acide benzoïque; il est sans odeur et sans saveur. Son sel d'argent forme un précipité floconneux blanc, soluble dans l'eau bouillante; la chaleur le décompose brusquement avec production de vapeurs aromatiques.

L'acide naphtyle-disulfurique se comporte probablement de même, et l'on pourrait sans doute obtenir des acides correspondants en partant de l'anthracène, du chrysène, etc.

L'auteur termine par quelques faits relatifs au *cyanure de naphtyle* qui se forme dans l'action du cyanure de potassium sur le naphtyle-sulfate. Récemment distillé, c'est un liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur pénétrante d'amandes amères et d'une saveur brûlante; il se concrète peu à peu à la température ordinaire en cristaux mamelonnés. Il bout à 300-301° (corrigé), est plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides et les alcalis le décomposent; les acides chlorhydrique ou sulfurique légèrement étendus l'attaquent lentement, mais complétement vers 180°. L'action de l'hydrogène naissant donne probablement lieu à un acide amidé $C^{10}H^7,CH^2(AzH^2)$.

Sur l'acide oxanilique, par M. A. CLAUS (1).

L'acide oxanilique obtenu par Gerhardt et Laurent en fondant de l'aniline avec un grand excès d'acide oxalique, se purifie très-aisément

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 54 (1868), n° 1.

en utilisant sa solubilité dans l'éther. On reprend la masse fondue par l'eau, on fait bouillir avec un excès de chaux et l'on sature la liqueur filtrée par l'acide sulfurique; après évaporation, on reprend par l'éther qui dissout l'acide oxanilique pur. Lorsqu'on traite une solution alcoolique d'acide oxanilique, on n'obtient que de l'acide phénique, de l'acide oxalique et de l'azote; cette réaction tend à prouver que c'est l'azote qui tient ainsi les deux noyaux de carbone de l'acide oxalique et du phényle, et qu'il faut envisager l'acide oxanilique comme de l'acide phényloxamique.

Anhydride chloreux et benzine, par M. L. CARIUS (1).

Dans la préparation de l'acide trichlorophénomalique (2), l'auteur a observé la formation de benzine chlorée et des cristaux jaunes qu'il a regardés d'abord comme du quinon chloré; ce corps se formait surtout lorsque le gaz chloreux se trouvait en grand excès par rapport à la benzine; c'est du *dichloroquinon*.

Pour préparer le gaz chloreux, l'auteur chauffe, vers 60-70°, 16 parties de benzine avec 100 parties d'acide sulfurique et 100 parties d'eau, auxquels il ajoute 50 parties de chlorate de potassium. Le gaz qui se dégage est absorbé en grande quantité par la benzine sèche qui se colore en jaune; par l'évaporation, il se dépose de beaux cristaux jaunes de dichloroquinon $\text{Ꞓ}^6H^2Cl^2\text{Ꝋ}^2$. Si l'on continue à faire passer peu à peu du gaz chloreux dans la même benzine et qu'on soumette ensuite à la distillation, il passe de la benzine, puis de la benzine chlorée, et le résidu, à 135°, se concrète par le refroidissement en une masse cristalline de dichloroquinon. L'auteur pense qu'il se forme d'abord du dichlorhydroquinon qui, sous l'influence d'un excès d'acide chloreux, se transforme en chloroquinon en donnant en même temps de la benzine chlorée.

$$1)\quad \text{Ꞓ}^6H^6 + Cl^2\text{Ꝋ}^3 = \underset{\text{Dichlorhydroquinon.}}{\text{Ꞓ}^6H^4Cl^2\text{Ꝋ}^2} + H^2O;$$

$$2)\quad 2\text{Ꞓ}^6H^6 + \text{Ꞓ}^6H^4Cl^2\text{Ꝋ}^2 + Cl^2\text{Ꝋ}^3 = 2\text{Ꞓ}^6H^5Cl + \underset{\text{Dichloroquinon.}}{2\text{Ꞓ}^6H^2Cl^2\text{Ꝋ}^2} + 3H^2\text{Ꝋ}.$$

Pour en préparer de grandes quantités, on introduit dans des fioles 48 grammes de benzine dissous dans 300 grammes d'acide sulfurique pur, on ajoute 150 grammes d'eau, puis, après le refroidissement, encore 100 grammes de benzine et 150 grammes de chlorate de potas-

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 315. Septembre 1867.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 119 (1868).

sium pulvérisé. La réaction est terminée après huit jours, à la température de 18-20°; on chauffe alors vers 60-70° (s'il se dégageait encore de l'acide chloreux, il faudrait aussitôt refroidir) et l'on étend d'assez d'eau pour dissoudre tout le sulfate de potassium formé; on décante la couche de benzine, qu'on lave à l'eau pour lui enlever l'acide trichlorophénomalique, puis on la soumet à la distillation comme ci-dessus. Quant à l'acide trichlorophénomalique, on l'enlève à la solution aqueuse acide en l'agitant avec de l'éther. On purifie le dichloroquinon en le lavant avec un peu d'alcool et en le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en prismes courts d'un jaune foncé.

M. Staedeler a fait connaître que la solution brune de dichloroquinon dans la potasse laisse déposer à la longue des aiguilles rouges qu'il a envisagées comme le sel potassique d'un acide analogue à l'acide dichloroquinonique. L'auteur a obtenu de même des combinaisons calcique et barytique; lorsqu'on ajoute à la solution potassique de l'acétate de plomb, on précipite une combinaison plombique qui, traitée par HCl, donne une substance acide cristallisée en prismes ou en aiguilles. Ces combinaisons renferment non un acide dichloroquinonique, mais du dichlorhydroquinon. Dans l'action des alcalis sur le dichloroquinon, il se forme en outre une substance ulmique colorant la liqueur en brun et un acide amorphe soluble qui n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté. L'auteur pense que le dichloroquinon se comporte comme une aldéhyde; sous l'influence des alcalis, il se forme une substance alcoolique (dichlorhydroquinon) et un acide qui se modifie aussitôt en perdant du chlore :

$$2C^6H^2Cl^2O^2 + KHO = C^6HKCl^2O^3 + C^6H^4Cl^2O^2.$$

Sur les dérivés amidés des acides chlorodracylique et chlorosalylique, par MM. H. HUBNER et R. BIEDERMANN (1).

L'acide chloramidodracylique $C^7H^3Cl(AzH^2)O(OH)$, obtenu par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'acide chloronitrodracylique, forme de petites aiguilles incolores solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide; le sel de baryum est soluble; le sel de cuivre forme un précipité cristallin vert

$$[C^7H^3Cl(AzH^2)O^2]^2Cu;$$

le sel de plomb cristallise en longues aiguilles.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 567.

Cet acide cède tout son chlore à l'amalgame de sodium et se transforme en un acide qu'on obtient à l'état libre en décomposant son sel de cuivre insoluble par l'hydrogène sulfuré. Cet acide diffère de l'acide amidodracylique; il cristallise comme l'acide amidobenzoïque en aiguilles groupées en mamelons durs et compactes, tandis que MM. Beilstein et Wilbrand ont obtenu l'acide amidodracylique en longues aiguilles déliées. Son point de fusion est situé à 172-175° (l'acide amidobenzoïque fond à 175° et l'acide amidodracylique à 187°).

Les auteurs sont également occupés de l'acide chloramidosalylique; cet acide est beaucoup plus soluble que l'acide chloramidodracylique; mais son point de fusion, 212°, est presque le même; son sel de cuivre forme également un précipité cristallin vert

$$[C^{7}H^{3}Cl(AzH^{2})O^{2}]^{2}Cu.$$

Sur le dinitronaphtol, par M. A. MARTIUS (1).

Le dinitronaphtol $C^{10}H^{6}(AzO^{2})^{2}O$, dont la préparation et les propriétés ont été signalées ici (2), se prépare par l'action de l'acide nitreux sur la naphtylamine qu'il transforme en diazonaphtol, puis par l'action de l'acide nitrique sur ce dernier qui, en présence de l'eau, se dédouble en naphtol et en azote. Les équations suivantes rendent compte de ces réactions :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de naphtylamine.}}{C^{10}H^{9}AzHCl} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^{2}} = \underset{\text{Chlorhydrate de diazonaphtol.}}{C^{10}H^{6}Az^{2}HCl} + 2H^{2}O$$

$$\underset{\text{Chlorh. de diazonaphtol.}}{C^{10}H^{6}Az^{2}HCl} + H^{2}O = \underset{\text{Naphtol.}}{C^{10}H^{8}O} + Az^{2} + HCl$$

$$\underset{\text{Naphtol.}}{C^{10}H^{8}O} + 2AzHO^{3} = \underset{\text{Dinitronaphtol.}}{C^{10}H^{6}(AzO^{2})^{2}O} + 2H^{2}O$$

Nous ne rapporterons ici du mémoire de l'auteur que ce qui a trait aux sels de dinitronaphtol.

Le *sel d'ammonium*, qui sert à la purification de l'acide, forme un précipité jaune orange lorsqu'on ajoute une solution ammoniacale de dinitronaphtol à une solution concentrée de sel ammoniac. Par une cristallisation dans l'eau bouillante, on l'obtient en fines aiguilles renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 110°. Les *sels de potassium* et de *sodium* ressemblent au sel d'ammonium.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 80.
(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 406 (1868).

Le *sel de calcium* $C^{10}H^5(AzO^2)^2CaO + 3H^2O$ s'obtient par double décomposition; il forme de longues aiguilles jaune orange, peu solubles, perdant toute leur eau à 120°; anhydre, ce sel est rouge cinabre.

Le *sel de baryum* forme un précipité orange; il se sépare à l'état de cristaux plumeux si l'on mélange des solutions étendues et bouillantes du sel d'ammonium et de chlorure de baryum; il est assez soluble dans l'eau bouillante et insoluble dans l'alcool Il renferme 1 1/2 H^2O qu'il perd à 120°. Le *sel strontique*, $C^{10}H^5(AzO^2)^2OSr + 1\ 1/2\ H^2O$, ressemble au sel barytique.

Le sel d'argent $C^{10}H^5(AzO^2)^2AgO$ forme un précipité floconneux rouge cinabre, soluble dans l'ammoniaque; la solution ammoniacale chaude de ce sel laisse déposer, par le refroidissement, de beaux cristaux d'une combinaison ammonio-argentique.

L'*éther* $C^{10}H^5(AzO^2)^2(C^2H^5)O$ s'obtient par l'action à 100° de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent; après la distillation du produit, on reprend le résidu par de l'alcool bouillant qui dissout l'éther et l'abandonne en longues aiguilles jaunes, fusibles à 88° et insolubles dans l'eau.

Le binitronaphtol se distingue nettement de l'acide nitroxynaphtalique de M. Dusart, que l'auteur nomme acide binitronaphtylique; celui-ci est beaucoup plus soluble dans l'alcool que le binitronaphtol, et ses sels sont en général plus solubles dans l'eau. Ce qui différencie le mieux ces deux composés, c'est l'action des agents réducteurs : le zinc et l'acide chlorhydrique, par exemple, transforment facilement le dinitronaphtol en diazonaphtol, tandis que l'acide binitronaphtylique ne donne qu'une masse résineuse brune incristallisable.

Sur la constitution de la narcotine et de ses produits de décomposition, par MM. A. MATTHIESSEN et G. C. FOSTER (1).

Action des acides chlorhydrique et iodhydrique sur l'acide opianique. — Cette action qui se produit à 100° donne naissance à du chlorure ou de l'iodure de méthyle et à un nouvel acide :

$$C^{10}H^{10}O^5 + HCl = C^9H^8O^5 + CH^3Cl.$$

Les auteurs appellent ce nouvel acide *acide méthylnoropianique*, l'acide *opianique normal* ou *noropianique* étant $C^9H^6O^5$, et l'acide opianique ordinaire étant de l'*acide méthylnoropianique*, $C^{10}H^{10}O^5$.

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. v du supplém., p. 332 (1867); extrait du *Proceding of the Royal Society*, t. xvi, p. 39.

Le nouvel acide est soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante d'où il cristallise avec 2 1/2 molécules d'eau. Le chlorure ferrique le colore en bleu foncé, mais l'addition d'ammoniaque en excès colore la solution en rouge pâle. D'après l'analyse du sel d'argent l'acide méthylnoropianique est monobasique.

Action de HCl *et de* HI *sur la méconine.* — Cette action à 100° donne lieu à du chlorure ou iodure de méthyle et à un nouvel acide $C^9H^8O^4$. Les auteurs le nomment acide *méthylnorméconique*; il est intermédiaire entre la méconine $C^{10}H^{10}O^4$ et la méconine normale, $C^8H^6O^4$. Ce nouvel acide est soluble dans l'eau, surtout à chaud, ainsi que dans l'alcool et un peu dans l'éther; il réduit à froid les sels d'argent et se comporte avec le chlorure ferrique comme l'acide précédent. Il est monobasique.

Action de HCl *et de* HI *sur l'acide hémipinique.* — Cette action, déjà signalée par les auteurs (1), a lieu suivant l'équation :

$$C^{10}H^{10}O^6 + 2HI = CO^2 + 2CH^3I + C^7H^6O^4.$$

Le corps $C^7H^6O^4$ a été nommé par eux *acide hypogallique* parce qu'il diffère de l'acide gallique par O en moins. L'acide chlorhydrique n'enlève qu'un méthyle à l'acide hémipinique et produit un acide

$$C^8H^8O^4,$$

qui est *l'acide méthylhypogallique*; ce n'est que par une action prolongée qu'il se forme de l'acide hypogallique.

L'acide hémipinique cristallise sous différentes formes, suivant la quantité d'eau de cristallisation qu'il renferme. Déposé de sa solution aqueuse par l'évaporation lente, il renferme $1/2H^2O$; déposé d'une solution sursaturée, il renferme H^2O, et cristallisé par refroidissement, il retient $2^1/_2H^2O$.

Lorsqu'on chauffe à 100°, pendant huit jours, de la narcotine avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme une nouvelle base :

$$C^{22}H^{23}AzO^7 + 2HCl = \underset{\text{Nouvelle base.}}{C^{20}H^{19}AzO^7} + 2CH^3Cl.$$

Les auteurs désignent la nouvelle base sous le nom de *méthylnornarcotine*; c'est une poudre amorphe insoluble dans l'eau et dans l'éther, un peu soluble dans l'alcool, soluble dans le carbonate de sodium, ce qui permet de la séparer de la narcotine; ses sels sont incristallisables. Les auteurs signalent encore deux autres bases nouvelles, dérivées de

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 22, et *Jahresbericht*, 1863, p. 445.

la narcotine; c'est la *diméthylnornarcotine* et la *nornarcotine* (narcotine normale); la première se forme après quelque temps seulement d'action sur la narcotine; la seconde par l'action de l'acide iodhydrique : ces bases, qui seront décrites plus tard, se forment d'après les équations :

$$C^{22}H^{23}AzO^{7} + HCl = C^{21}H^{21}AzO^{7} + CH^{3}Cl,$$
$$C^{22}H^{23}AzO^{7} + 3HI = C^{19}H^{17}AzO^{7} + 3CH^{3}I.$$

On connaît donc actuellement quatre narcotines, qui sont :

1° La narcotine ordinaire ou triméthylnornarcotine	$C^{22}H^{23}AzO^{7}$
2° — — la diméthylnornarcotine	$C^{21}H^{21}AzO^{7}$
3° — — la méthylnornarcotine	$C^{20}H^{19}AzO^{7}$
4° la narcotine normale ou nornarcotine	$C^{19}H^{17}AzO^{7}$

Sur une matière azotée du malt, plus active que la diastase, par M. DUBRUNFAUT (1).

L'auteur donne le nom de *maltine* à cette matière. Essayée comparativement avec la diastase pure, préparée suivant les prescriptions de MM. Payen et Persoz, elle possède une puissance active infiniment supérieure. La bonne orge germée des brasseries n'en contient pas moins d'un centième, ce qui représente une quantité décuple au moins de ce qui est utile à la bonne confection de la bière; on pourrait en recueillir les 9/10 et les employer dans les distilleries, les glucoseries, et même dans les brasseries.

Si, après avoir isolé la maltine d'une infusion d'orge par deux volumes d'alcool à 90°, on traite la solution alcoolique par de l'alcool jusqu'à cessation de précipité, comme le prescrivent MM. Payen et Persoz pour la préparation de la diastase, on obtient un précipité abondant, distinct de la maltine. En effet ce produit, au lieu d'être floconneux, se présente sous forme sirupeuse, adhérant aux vases dans lesquels on le recueille. Il liquéfie environ 2,000 fois son poids d'empois, tandis que la maltine, dans les mêmes conditions, en liquéfie 100 à 200,000 fois; ce produit ne paraît devoir son activité qu'à une faible proportion de maltine.

1,000 parties du malt ayant servi à ces expériences, ont donné pour un extrait épuisé à froid :

5 de matière azotée inactive, séparée par la chaleur;

10 de matière brute fort active;

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 274 (1868).

15 de matière optiquement neutre, active sur la fécule à la manière de la diastase.

L'auteur annonce avoir constaté la présence de la maltine dans les graines de céréales crues et dans les eaux potables des fleuves et des rivières; elle ne paraît pas exister dans les eaux de puits de Paris.

Production du gaz nitreux pendant la fermentation dans les distilleries; — Dosage de l'ammoniaque dans le jus de betteraves, par M. J. REISET (1).

On a observé depuis longtemps que du gaz nitreux se produit dans la fermentation des jus sucrés lorsqu'ils ne contiennent plus assez d'acides libres. Alors la fermentation languit, puis s'arrête; le ferment lactique se développe et le sucre se change en acide lactique.

L'auteur a observé que pour obtenir une marche régulière dans le travail, les jus doivent renfermer une quantité d'acides libres correspondant à 3 grammes d'acide sulfurique monohydraté, par litre de jus provenant de la macération.

L'auteur a remarqué aussi que l'ammoniaque peut à elle seule saturer la presque totalité de l'acide sulfurique ajouté pendant les opérations.

Un litre de jus obtenu par la pression de betteraves râpées a fourni en moyenne $0^{gr},634$ d'ammoniaque.

Il a trouvé en moyenne $0^{gr},485$ d'ammoniaque dans les vinasses qui servent à de nouvelles macérations de betteraves dans le procédé de M. Champonnois.

L'auteur pense que l'on doit attribuer la formation du gaz nitreux, non pas à une décomposition de nitrates, mais à une oxydation de l'ammoniaque quand cet alcali ne se trouve pas saturé par un acide énergique.

Sur la distillation des betteraves et la fermentation dite nitreuse, par M. DUBRUNFAUT (2).

L'auteur a constaté, en 1836, que la production d'acide nitreux coïncide toujours avec un emploi insuffisant de levûre de bière, c'est-à-dire avec une quantité insuffisante de ferment globulaire.

Elle est due à la présence du nitre; elle coïncide avec l'apparition de la fermentation lactique. Il y a décomposition des nitrates alcalins

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 177 (1868).

(2) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 275 (1868).

sous l'influence de cet acide organique, et production immédiate, non pas d'acide hypoazotique, mais de bioxyde d'azote. L'acide hypoazotique se forme par l'oxydation du bioxyde d'azote au contact de l'air des caves. Les moûts sont dès lors mutés par l'acide hypoazotique qui réagit sur le ferment, et la fermentation alcoolique ne peut reprendre son cours que lorsque le bioxyde d'azote a été éliminé.

La présence du nitre est constante dans les betteraves.

Sur la décomposition des nitrates pendant les fermentations, par M. Th. SCHLŒSING (1).

On a établi depuis longtemps que le jus de tabac, soumis à la putréfaction en vase clos, dégage du protoxyde d'azote. L'auteur s'est proposé de déterminer si ce gaz ne provient pas de la décomposition des nitrates, et il a constaté que les nitrates se décomposent pendant la fermentation des jus. La décomposition est assez rapide pour que l'analyse puisse la suivre de jour en jour; les gaz contiennent de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote. On ne trouve pas ce dernier gaz lorsque les jus sont dépourvus de nitrates.

Le fait n'est pas spécial au jus de tabac. De l'urine reçut du nitre et fut mise dans un flacon muni d'un tube de dégagement; on recueillit du protoxyde et du bioxyde d'azote.

Le résultat est le même avec de l'eau sucrée pendant la fermentation lactique, avec des feuilles d'herbe, des racines laissées à l'air dans des solutions étendues d'un nitrate; l'acide nitrique entra en décomposition lorsque la putréfaction fut annoncée par l'odeur des liquides.

La décomposition des nitrates n'a jamais été observée tant que les liqueurs demeuraient acides; dès qu'elles devenaient neutres ou alcalines la décomposition commençait, et elle se développait souvent avec une telle activité que le nitre ajouté disparaissait en quelques jours.

Pour expliquer ces faits, il suffit de faire observer d'une part, que la putréfaction se produit d'ordinaire dans les milieux neutres alcalins, et d'autre part, que les matières organiques en se putréfiant deviennent des agents éminemment réducteurs. Il n'est donc pas surprenant que les nitrates soient décomposés dans ces circonstances.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 237 (1868).

Sur l'équivalent des matières protéiques,
par M. SCHWARZENBACH (1).

Dans un travail antérieur (2), l'auteur a conclu de ses analyses que l'albumine et la caséine sont des polymères, l'albumine ayant un équivalent double de la caséine. Ainsi la combinaison de la caséine avec le platino-cyanure de potassium renferme deux fois plus de platine que la combinaison albuminique, la caséine contient la moitié du soufre renfermé dans l'albumine; ce fait contredirait la polymérie, car les deux corps devraient renfermer la même quantité de soufre; aussi l'auteur pense-t-il qu'on peut exprimer les relations de ces deux corps en admettant que les deux carbures ont le même équivalent, et que l'albumine est une combinaison monobasique renfermant 2 équivalents de soufre et la caséine une combinaison monobasique renfermant un équivalent de soufre.

L'auteur a fait l'analyse des combinaisons des autres matières protéiques avec le platinocyanure de potassium.

I. *Vitelline.* — Les expériences de l'auteur confirment l'opinion de Lehmann, qui envisage la vitelline comme un mélange de caséine et d'albumine. Des jaunes d'œufs furent délayés dans de l'eau, épuisés par de l'éther, puis lavés à l'eau jusqu'à ce qu'un essai ne produisît plus le moindre trouble par la chaleur; la caséine restant pour résidu fut purifiée par plusieurs dissolutions dans du carbonate de soude et reprécipitation par un acide, puis traitée par de l'acide acétique cristallisable bouillant, qui la rend transparente et finit par la dissoudre. Cette caséine fut ensuite précipitée par le platinocyanure de potassium, et le précipité était identique avec celui produit par la caséine du lait. La même vérification fut faite pour l'albumine.

II. *Globuline.* — Le précipité formé par le platinocyanure dans la dissolution acétique du cristallin de l'œil, devient vitreux et cassant par la dessication, sans brunir; il est hygrométrique. Il renferme 5,58 $^0/_0$ de platine comme la combinaison albuminique.

III. *Syntonine.* — La solution acétique de la syntonine donne avec le platinocyanure de potassium un précipité gélatineux qui se prend en un coagulum floconneux; par l'ébullition, il se contracte en une masse compacte; par la dessiccation, il devient comme du cuir, en se con-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 62. Octobre 1867.
(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 152 (1865).

tractant, finalement il devient vitreux et transparent. Il renferme 5,55 p. °/₀ de platine.

IV. *Fibrine.* — La combinaison de la fibrine avec le platinocyanure de potassium brunit à la température du bain-marie, comme l'a déjà indiqué l'auteur, mais sans qu'elle éprouve aucune perte. Elle renferme 5,56 p. °/₀ de platine.

Sur une nouvelle réaction des matières albuminoïdes, par M. FRŒHDE (1).

Lorsqu'on traite les matières albuminoïdes solides par de l'acide sulfurique renfermant de l'acide molybdique, elles se colorent en bleu intense. Les graines de céréales, notamment, et la fibre musculaire montrent cette réaction d'une manière très-nette. Certains réactifs empêchent cette coloration de se produire.

Sur les combinaisons du platinocyanure de potassium avec les matières albuminoïdes, par M. DIAKONOW (2).

L'auteur a répété les expériences de M. Schwarzenbach (3). Lorsqu'on lave à l'eau le précipité de syntonine avec le platinocyanure de potassium, les eaux de lavage donnent toujours un trouble avec l'azotate d'argent. Cette eau de lavage laisse par l'évaporation un résidu jaune, devenant bientôt rose, et donnant avec un peu d'eau une solution incolore et acide; examiné au microscope, ce résidu se présente en petits cristaux semblables au platinocyanure de potassium. Finalement le précipité de syntonine fut desséché à 110° et analysé; il renfermait, 3,91 à 4,20 p. °/₀ de platine.

Le précipité obtenu avec l'albumine des œufs donne des eaux de lavage semblables aux précédentes; le précipité lui-même renferme 3, 13 à 3,224 p. °/₀ de platine; la précipitation avait été faite avec une solution d'albumine additionnée d'acide acétique. Une autre solution, additionnée d'acide chlorhydrique, donna un précipité soluble dans un excès de platinocyanure de potassium, avec une réaction alcaline; l'addition d'acide chlorhydrique, faisait reparaître le précipité; celui-ci renfermait 6,316-6,367 p. °/₀ de platine. Un précipité obtenu avec une liqueur très-acide n'en renfermait que 1,487. Un autre précipité, lavé jusqu'à cessation de réaction acide, renfermait 4,39 à 4,66

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXLV, p. 376. Mars 1868.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 67.

(3) Voy. plus haut, et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 152.

de platine, tandis qu'après un lavage plus prolongé il n'en renfermait qu'environ 0,850 p. %.

Une solution acétique de caséine donne un précipité renfermant 4,731 de platine, et les eaux de lavage renfermaient également du platine. Ces résultats diffèrent considérablement de ceux obtenus par M. Schwarzenbach.

L'auteur pense néanmoins que le platinocyanure de potassium peut servir de réactif pour les matières albuminoïdes, car il précipite les solutions acides des matières albuminoïdes, insolubles, telles que la syntonine, la fibrine, etc., tandis qu'il ne précipite pas les matières albuminoïdes solubles telles que le blanc d'œuf et l'albumine du sang; ces dernières ne sont en effet précipitées que par l'addition d'une quantité notable d'acide chlorhydrique, car elles passent alors à l'état insoluble. Du sérum, débarrassé de fibrine par un peu d'acide acétique et additionné de platinocyanure de potassium, ne donnait de précipité qu'après 30 heures ou par l'addition d'acide acétique concentré, ou encore après 5 à 6 heures en portant la liqueur vers 48°. Dans une autre expérience, du sérum fut additionné d'acide acétique en quantité assez grande pour redissoudre la fibrine, mais non pour transformer l'albumine; dans cette liqueur, le platinocyanure précipita immédiatement la fibrine, tandis que l'albumine ne s'en déposa avec ce réactif qu'après addition d'un excès d'acide.

Les solutions acides de tyrosine, de leucine, de créatine, de cystine, d'alanine, de taurine, de chlorhydrate de choline, ainsi que l'urine acidulée, ne sont pas précipitées par le platinocyanure de potassium, ce qui permettrait de doser probablement l'albumine qui pourrait se trouver dans les urines.

Solutions dialytiques de caséine et d'amidon, par M. A. MULLER (1).

Les recherches de l'auteur sur la caséine du lait l'ont amené à penser que la caséine y est, non à l'état de combinaison alcaline, mais à l'état de modification soluble. Cette modification peut s'obtenir par la dialyse d'une solution alcaline de caséine. Du lait écrémé fut précipité à 30-40° par de l'acide sulfurique étendu et la caséine séchée au soleil, puis épuisée par de l'éther.

Une partie de cette caséine fut dissoute dans de la soude à 1 p. %, une autre portion dans du phosphate de soude; dans le premier cas

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 49 (1868), n° 1.

seulement il se dégage un peu d'ammoniaque. Ces solutions filtrées furent soumises à la dialyse jusqu'à neutralité du liquide dialysé, ou jusqu'à ce que tout le sulfate eût passé. Les liquides du dialyseur étaient devenus neutres; ils ne coagulaient pas par la chaleur, mais étaient précipités par l'alcool ou l'acide sulfurique. Dans la première expérience, la caséine dialysée laissait 0,11 p. $^0/_0$ de cendres; dans la seconde, 0,16 p. $^0/_0$. La même méthode servirait probablement à rendre soluble l'albumine et la fibrine coagulées (1).

L'amidon se dissout, comme on sait, dans la potasse; ce liquide, soumis à la dialyse, perd rapidement son alcali, et l'on obtient ainsi une solution neutre d'amidon. Cette solution est très-liquide, ne se trouble pas par la chaleur ni par les acides, mais l'alcool la coagule. La solution d'iode la colore en bleu, mais sans la précipiter. Évaporée à l'air elle devient épaisse, mais non gélatineuse. Le résidu desséché est insoluble dans l'eau et se comporte comme l'amidon ordinaire.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur la bile des poissons, par **M. R. OTTO** (2).

Les recherches de MM. Strecker, Schlossberger, Scherer ont fait voir que la bile des poissons ne renferme pas d'acide particulier; c'est l'acide taurocholique qui y domine; l'acide glycocholique y manque presque complétement. Dans les poissons d'eau douce c'est la soude qui domine; dans les poissons de mer, au contraire, c'est la potasse.

La bile fraîche de l'orphie (*bellone vulgaris*) est épaisse, non filante, légèrement alcaline, d'un jaune brunâtre et d'une odeur de poisson très-persistante. Débarrassée de mucus par l'alcool et décolorée par le noir animal, cette bile, additionnée d'éther, laisse déposer un précipité plastique se transformant peu à peu en une masse cristalline, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, auxquels elle communique une réaction alcaline et une saveur à la fois douçâtre et amère. Cette

(1) L'auteur paraît ignorer les expériences de M. P. Schützenberger sur la dialyse des matières albuminoïdes. Les résultats obtenus par M. Schützenberger diffèrent quelque peu de celles de l'auteur, car il a obtenu avec la caséine un liquide coagulable par la chaleur (*Comptes rendus*, t. LVIII, p. 86, et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 285).

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 690.

solution est précipitée par le sous-acétate de plomb (et non par l'acétate neutre) ainsi que par la potasse concentrée. Les cristaux, séchés à 115°, renferment 6,2 p. % de soufre, 3,3 d'azote, 3,7 de sodium et 2,0 de potassium. Ces chiffres indiquent que les cristaux renferment très-peu d'acide non sulfuré (acide glycocholique). Aussi, lorsqu'on les décompose par la baryte, obtient-on surtout de la taurine et fort peu de glycocolle, en même temps que l'acide cholalique.

Cette bile renferme en outre des glycérides d'acides gras volatils, mais point de cholestérine.

Transformation de la benzine et de ses homologues dans leur passage à travers l'organisme, par MM. O. SCHULTZEN et B. NAUNYN (1).

L'urine des hommes et des chiens renferme des quantités sensibles d'acide phénique après l'administration de 100 à 120 gouttes de benzine. Après l'administration de 2 à 3 grammes de toluène, on y rencontre de l'acide hippurique. De même, l'acide tolurique se rencontre dans l'urine après l'ingestion du xylène, et il est à remarquer que cet acide tolurique présentait certaines différences avec celui que M. Kraut a observé, résultant de la transformation de l'acide toluique. Il formait des gouttelettes brun clair incristallisables, solubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis; son sel barytique était également incristallisable.

Le sel de zinc, $(\text{Є}^{10}H^{10}Az\text{Ѳ}^3)^2\text{Ƶ}n + 4H^2\text{Ѳ}$, fut obtenu en lamelles blanches et argentines; l'acide mis en liberté de ce sel pur était également incristallisable.

Le sel cuivrique, $(\text{Є}^{10}H^{10}Az\text{Ѳ}^3)^2\text{Є}u + 6Aq$, était en aiguilles microscopiques bleu-verdâtre, groupées en étoiles ou en faisceaux; son sel d'argent forme un précipité caillebotté, peu soluble dans l'eau froide et se déposant de l'eau bouillante en petits grains cristallins.

Les hydrocarbures, dans leur passage par l'organisme, subissent donc la même oxydation que par l'acide azotique étendu, et les acides qui résultent de cette oxydation se transforment aussitôt en acides correspondant à l'acide hippurique.

(1) *Chemiches Centralblatt*, 1867, p. 705. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 29.

Sur la présence d'un acide gras cristallisable et de l'oxalurate d'ammoniaque dans l'urine, par M. E. SCHUNCK (1).

Lorsqu'on décolore de l'urine normale par du noir animal, celui-ci retient un acide gras qui peut en être extrait par l'alcool; après l'évaporation de l'alcool il reste une matière grasse jaune qui est un mélange de palmitine et de stéarine; l'acide qu'on isole de ce mélange fond à 54°,3, est volatil sans décomposition, et soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses savons de plomb, de baryte, d'argent et de chaux sont insolubles; le savon potassique s'obtient en lamelles nacrées, et le savon de soude forme une masse amorphe et épaisse. Reste à savoir comment cette matière grasse insoluble dans l'eau peut se rencontrer dans l'urine. La quantité de matière grasse ainsi trouvée a été de $0^{gr},14$ pour 45 litres d'urine, mais l'auteur pense que ce n'était pas la totalité.

La solution aqueuse que l'on obtient en reprenant par l'eau le résidu alcoolique précédent donne, par l'évaporation, des cristaux offrant la composition et les propriétés de l'oxalurate d'ammoniaque.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Extraction de l'ammoniaque contenue dans les eaux de condensation des usines à gaz, par M. Paul AUDOUIN (2).

Le procédé le plus anciennement adopté pour l'extraction de l'ammoniaque consistait à évaporer les eaux des usines à gaz, à l'air libre, après les avoir saturées par un acide : Ce procédé fut promptement abandonné et remplacé par des méthodes plus économiques.

On opère de deux façons : 1° Soit en faisant agir la vapeur par barbotage sur ces eaux s'écoulant dans des appareils spéciaux (colonnes à disques, etc.) et en obtenant ainsi, par la condensation des vapeurs, une dissolution chargée des sels ammoniacaux volatils contenus dans es eaux à traiter, procédé par lequel on ne retire des eaux que les

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. xv, p. 258, et t. xvi, p. 140.— *Journal für praktische Chemie*, t. ciii, p. 60 (1868), n° 1.

(2) Brevet n° 78304.

sels volatils, tous les sels fixes, sulfate, chlorure, etc., restant en dissolution.

2° Soit en faisant réagir la chaux sur l'eau ammoniacale, dans des vases chauffés, et recueillant l'ammoniaque dans l'acide dont on veut obtenir le sel, procédé dans lequel on retire bien toute l'ammoniaque contenue dans les eaux, mais qui nécessite une proportion de chaux beaucoup trop considérable.

M. Audouin, après avoir ainsi exposé les méthodes généralement adoptées, expose sa découverte, qui consiste tout simplement à prendre un moyen terme entre les deux procédés.

L'eau ammoniacale est chauffée dans une chaudière fermée, au-dessus de 80°, et au-dessous de 100°. A cette température, elle laisse dégager la plus grande partie des sels volatils qu'elle renferme, et ne retient que les sels ammoniacaux fixes. Les vapeurs qui se dégagent sont condensées dans un réservoir d'où elles font retour à la chaudière, et les sels volatils sont divisés dans un bac contenant de l'acide.

Quand la majeure partie des sels volatils a été éliminée, on ajoute de la chaux et on décompose les sels fixes. On n'emploie ainsi que la quantité de chaux strictement nécessaire.

Utilisation des eaux mères des salines, par M. MERLE (1).

La découverte des gisements de Stassfurt a, comme on le sait, fait considérablement baisser le prix des sels de potassium, et entravé la fabrication de ces sels au moyen des eaux mères des salines.

M. Merle a récemment indiqué un procédé qui permet de donner un nouvel essor à cette industrie.

Après la séparation du sel marin, les eaux mères sont concentrées jusqu'à 55°, puis abandonnées pendant l'été à l'évaporation spontanée : entre 35 et 37°, il se dépose un produit connu sous le nom de *sel d'été*, et qui consiste en un mélange de chlorures de potassium, de magnésium et de sodium, et de sulfates de potassium et de magnésium ; c'est de ce produit qu'il s'agit d'extraire la potasse.

M. Merle a observé que le chlorure de magnésium à 34° B. bouillant, se transforme au contact du sel d'été en un sel double de potassium et de magnésium, en s'emparant de toute la potasse renfermée dans ce sel : sa méthode d'extraction repose sur ce fait. Le chlorure de magnésium bouillant est versé sur une solution chauffée à 130° du sel d'été ; puis, quand le mélange marque 36°, il est abandonné à la

(1) *Annales du génie civil*, avril 1868, p. 269.

cristallisation : toute la potasse contenue dans le sel d'été est ainsi enlevée et se trouve accumulée dans le sel double qui se dépose. Le sel d'été se trouve, par contre, enrichi en sulfate de magnésium qu'on traite à part.

Le chlorure double de magnésium et de potassium se décompose au contact de l'eau froide : il suffit de le laver pour enlever le chlorure de magnésium, et obtenir le chlorure de potassium comme résidu. Avec un peu d'habitude, on arrive facilement à arrêter l'opération au moment où toute la magnésie est enlevée.

Préparation du magnésium, par M. REICHERT (1).

Comme la préparation de grandes quantités de chlorure de magnésium pur et sec, exempt de magnésie, ne laisse pas que de présenter certaines difficultés, l'auteur propose, pour la préparation du magnésium, de se servir directement de la carnallite de Stassfurt.

Les morceaux incolores de ce chlorure double de magnésium et de potassium sont purs et peuvent être utilisés sans autre traitement : les morceaux jaunes renferment un peu de fer et doivent être purifiés par dissolution et filtration.

La préparation se fait très-aisément, en fondant dans un creuset, de la manière ordinaire :

1,000 gr. de carnallite fondue et pulvérisée,
100 gr. de fluorure de calcium pulvérisé,
100 gr. de sodium en morceaux.

Il est important que la carnallite ne renferme pas de sulfate de magnésium, la présence de ce sel pouvant facilement donner lieu à une explosion.

Sur le grillage des pyrites, par M. J. H. TIEMANN (2).

M. Tiemann, en oxydant de la pyrite en poudre à la température rouge, au moyen d'un courant d'air, et faisant absorber les produits gazeux dégagés par de la soude caustique, constata ce fait important : que le soufre des pyrites, loin de ne former par la combustion que de l'acide sulfureux, donne au contraire naissance à une très-grande quantité d'acide sulfurique anhydre.

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 74.
(2) *Chemical News*, t. XVII, n° 437, 1868, p. 185.

Dans une expérience, 100 parties de pyrites, renfermant 50.21 p. % de soufre, donnent les résultats suivants :

Soufre perdu, par suite d'absorption incomplète	1,82
Soufre absorbé par la soude à l'état de SO^2 et SO^3	49,39
Mais la proportion de sulfate ou d'acide sulfurique représentant	38,31

il en résulte que le soufre absorbé à l'état *d'acide sulfureux* ne se monterait qu'à 49,39—38,31, c'est-à-dire à 10,08. On remarque, en effet, que pendant tout le temps de l'oxydation de la pyrite il se dégage des fumées blanches d'acide sulfurique anhydre, dont la condensation présente quelques difficultés. D'après les recherches de M. Tiemann, il se formerait donc environ quatre fois plus d'acide sulfurique anhydre que d'acide sulfureux.

Note. — Le travail de M. Tiemann nous paraît renfermer une cause d'erreur, qui pourrait bien modifier les nombres qui viennent d'être cités. L'auteur fait absorber les produits de grillage, c'est-à dire SO^2 et SO^3, par de la soude caustique soit solide et humectée, soit en solution. Il dissout ensuite la soude dans l'eau, neutralise exactement avec de l'acide HCl pur, divise la solution en deux parties égales, dont l'une est immédiatement précipitée par le chlorure de baryum, et l'autre, seulement après y avoir fait passer un courant de chlore pour transformer SO^2 en SO^3. Dans un autre essai, la proportion de SO^2 fut déterminée par une liqueur titrée d'iode.

Mais évidemment, pour griller et oxyder aussi complétement que possible la pyrite, il fallait faire passer un courant d'air en excès, et vers la fin surtout cet air n'abandonnait pas d'oxygène à la pyrite déjà presque grillée. L'oxygène arrivait donc sur la soude par laquelle les acides SO^2 et SO^3 avaient été absorbés.

On sait combien le sulfite sodique humide est avide d'oxygène et passe facilement à l'état de sulfate. Il se pourrait donc qu'une partie du sulfate trouvé dans la solution sodique ne provînt pas de l'absorption d'acide sulfurique anhydre, mais bien de l'oxydation du sulfite, primitivement formé par combinaison avec le gaz sulfureux, et qui plus tard, sous l'influence du courant d'air prolongé, s'est transformé, par absorption d'oxygène, en sulfate. E. Kopp.

Alliages d'étain et de plomb (1).

On sait qu'en général, pour les usages domestiques ainsi que pour les emplois industriels, on ne se sert pas d'alliages d'étain renfermant plus d'un tiers de plomb. On utilise actuellement, en Angleterre, deux nouveaux alliages qui renferment beaucoup plus de plomb et qui, cependant, sont inattaquables par l'acide acétique ainsi que par l'eau salée.

L'un (D = 9,64) fond à 160°, et est préparé avec 1 partie d'étain et 2,4 de plomb. L'autre est préparé avec 1 partie d'étain et 1,25 de plomb. Les deux restent inattaqués par une ébullition d'une demi-heure avec de l'acide acétique.

Sur les alliages, leurs propriétés et leurs usages, par M. Aug. MATTHIESSEN (2).

Dans une leçon faite à l'Institution royale de la Grande-Bretagne, M. Matthiessen a exposé des considérations et des faits très-intéressants concernant les alliages métalliques.

On peut diviser les alliages en trois classes.

1° *Combinaisons chimiques.* — Deux métaux s'unissent avec beaucoup d'énergie, souvent avec un grand dégagement de chaleur, et le produit présente des propriétés spéciales.

Tels sont, pour les alliages de l'or, ceux avec l'étain, le plomb, le zinc. Les deux métaux s'unissent très-énergiquement; le produit est cassant et impropre à tout usage.

2° *Mélanges mécaniques.* — Plusieurs métaux fondus ensemble se comportent comme le font l'eau et l'éther; c'est-à-dire qu'ils se séparent de nouveau, mais en retenant chacun une petite quantité de l'autre. C'est ainsi qu'en fondant et mélangeant ensemble du zinc et du plomb, ils se séparent de nouveau en 2 couches bien distinctes, le plomb en bas et le zinc en haut; mais le plomb retiendra 1,6 % de zinc, et le zinc 1,2 % de plomb.

3° *Solution d'un métal dans l'autre et solidification de ces solutions.* — C'est là le cas le plus ordinaire et celui dont on a tiré parti dans l'industrie.

Les alliages proprements dits présentent souvent certaines propriétés

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 14, p. 138.

(2) *Chemical New's*, t. XVII, n° 436, 1868, p. 176.

physiques à un bien plus haut degré que chacun de leurs composants. Ces propriétés physiques peuvent être divisées en deux catégories.

(*a*) Propriétés qui dans tous les cas sont communiquées à l'alliage approximativement dans la proportion qu'elles présentent dans les métaux constituants et dans le même rapport.

Telles sont le poids spécifique, la chaleur spécifique et la dilatation sous l'influence de la chaleur.

(*b*) Propriétés qui dans quelques cas sont communiquées aux alliages dans le rapport dans lequel elles existent dans les métaux composants, mais qui dans d'autres cas ne le sont pas.

Telles sont la conductibilité pour la chaleur et l'électricité, la dureté, la ténacité, la sonorité, l'élasticité, etc.

MM. Wiedemann et Franz ont démontré expérimentalement que les valeurs obtenues par *la conductibilité* des alliages relativement à la chaleur, sont identiques avec celles trouvées pour la conductibilité de l'électricité.

Si l'on trace des courbes pour représenter la conductibilité de différentes séries d'alliages, on observe trois formes typiques : la première est représentée presque par une ligne droite; la seconde par la lettre L; la troisième par la lettre U.

Sonorité. — En faisant sonner des barres semblables de différents alliages et de leurs métaux composants, on observe une grande différence dans la note produite; dans presque tous les cas, on a trouvé que l'alliage le plus sonore correspondait en composition avec celui occupant, dans les lignes représentant le pouvoir conducteur pour l'électricité, le sommet de la courbe.

La même observation s'applique à la *ténacité* et à *l'élasticité.*

Il en résulte que les alliages les plus sonores sont en même temps les plus tenaces et les plus élastiques.

Si donc on veut produire avec deux métaux un alliage présentant au plus haut point ces propriétés, il sera utile d'essayer l'alliage dont la composition correspond au sommet de la courbe qui représente le pouvoir conducteur par l'électricité des différents alliages de ces deux métaux.

E. K.

Violet minéral, dit violet de Nuremberg, par M. LEYKAUF (1).

En chauffant du peroxyde de manganèse et de l'acide phosphorique, on sait qu'on obtient une masse violette soluble dans l'eau; l'auteur a

(1) Brevet n° 79189.

observé que par l'addition de l'ammoniaque on obtient un violet tout aussi beau, mais insoluble dans l'eau et dans les acides.

On prépare cette matière de la manière suivante : on prend soit de l'oxyde de manganèse (lequel?), soit des résidus de chlore, et après y avoir ajouté de l'acide phosphorique, on chauffe jusqu'à ce que la masse soit entrée en fusion : à ce moment elle est devenue d'un beau violet; on la laisse refroidir, puis on y ajoute de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque (le violet se dissout sans doute dans cette solution, l'auteur ne le dit pas); on décante et on soumet le liquide décanté à l'évaporation jusqu'à ce que le résidu devenu pâteux et d'un beau violet cesse de se boursoufler; l'opération est alors terminée. La beauté de la couleur dépend de la proportion d'acide phosphorique employée et de la température à laquelle la fusion a lieu; si la quantité d'acide phosphorique ajoutée au mélange est insuffisante, la masse est peu fusible et l'on n'obtient qu'une sorte de vitrification blanchâtre : si au contraire la proportion d'acide est trop élevée, le mélange est trop fusible et la couleur ne se développe pas.

L'auteur propose pour son violet la formule

$$Mn^2O^3PO^5 + H^4AzO,2HO,PO^5,$$

qu'il établit sur l'analyse suivante :

Ammoniaque	6,21
Oxyde de manganèse	28,39
Acide phosphorique	53,89
Eau	10,75

Note. M. Barreswil a proposé, il y a une dizaine d'années, la fabrication d'un violet analogue : son procédé consistait, si nos souvenirs ne nous trompent pas, à chauffer jusqu'à fusion un mélange de peroxyde de manganèse, d'acide nitrique et de biphosphate de calcium; lorsque l'opération était bien réussie, on obtenait ainsi un beau violet clair, insoluble dans l'eau et donnant en impression des nuances assez pures. Ch. L.

Dorure du verre, par M. WERNICKE (1).

Le procédé indiqué par M. Liebig pour la dorure du verre, et qui repose sur la réduction d'une solution alcaline d'or par un mélange d'alcool et d'éther, ne réussit que difficilement en grand. L'auteur in-

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 12, p. 118.

dique un nouveau moyen qui, d'après lui, donne d'excellents résultats.

On prépare les trois solutions suivantes :

I. Une solution aqueuse de perchlorure d'or, renfermant 1 gramme pour 120 cent. cubes : elle peut, à la rigueur, être légèrement acide, mais elle ne doit pas renfermer trace d'argent, car le dépôt d'or serait, dans ce cas, pulvérulent.

II. Une solution de soude caustique ($D = 1,06$), dont la pureté n'a pas besoin d'être absolue.

III. Une liqueur réductrice. On mélange 50 grammes d'acide sulfurique à 66° avec 40 grammes d'alcool et 35 grammes d'eau, et on distille ce mélange après l'avoir additionné de 50 grammes de peroxyde de manganèse en poudre : on recueille le produit de la distillation dans 50 grammes d'eau froide, et on distille jusqu'à ce que le volume de cette eau ait doublé. La solution ainsi préparée renferme de l'aldéhyde, ainsi que de l'éther acétique et de l'éther formique; on y ajoute 100 centimètres cubes d'alcool et 10 grammes de sucre interverti par l'acide azotique, puis on étend le tout d'eau distillée, de manière à avoir 500 centimètres cubes. Pour intervertir le sucre, on dissout 10 grammes de sucre dans 70 cent. cubes d'eau, on y ajoute $0^{gr},5$ d'acide azotique ($D = 1,34$) et on fait bouillir pendant un quart d'heure.

La dorure se fait de la manière suivante : on mélange 1 partie de la solution alcaline avec quatre fois son volume de la solution d'or et on ajoute à ce mélange 1/30 ou 1/35 de la liqueur réductrice.

La réduction commence très-promptement et est accusée par une coloration verte due au dépôt de l'or. Le verre à dorer, préalablement nettoyé avec soin, est mis en contact avec la solution et disposé de façon à ce que l'or puisse se déposer de bas en haut. La rapidité de l'opération dépend de la température. A 15°, le miroir métallique apparaît après 30 minutes; après une heure et demie le dépôt est suffisant pour que la lumière paraisse verte par transmission; après deux heures un quart à trois heures il ne laisse presque plus traverser la lumière.

L'opération est beaucoup plus rapide à 40 ou 50°, mais elle réussit en général moins bien.

Imitation de pierres précieuses, par M. ELSNER (1).

Le mélange au moyen duquel on produit des imitations des diverses pierres précieuses est formé de :

Quartz pur	45gr,7
Carbonate de sodium sec et pur	22gr,8
Borax calciné	7gr,6
Salpêtre	3gr,4
Minium pur	11gr,8

Ce mélange calciné au rouge vif dans un creuset de Hesse, avec du charbon de bois, donne un cristal transparent et doué d'un très-bel éclat : on peut imiter diverses pierres précieuses en ajoutant à ce mélange des oxydes métalliques : ainsi, pour imiter :

le saphir, on ajoutera		0gr,106 carbonate de cobalt,
l'émeraude,	—	0gr,530 oxyde de fer,
l'améthyste,	—	0gr,265 carbonate de manganèse.
la topaze,	—	1gr,590 oxyde d'uranium, etc.

Il est inutile d'ajouter que ces imitations ne sont réellement belles que lorsque le mélange a été parfaitement fondu : elles gagnent beaucoup à la taille.

Solubilité de la fécule, du sucre et de la gomme dans la glycérine, par M. VOGEL (2).

Lorsqu'on chauffe de l'empois de fécule avec de la glycérine, on obtient une solution trouble où il se forme un dépôt par refroidissement; la liqueur surnageante renferme de la fécule non pas seulement en suspension, mais bien réellement dissoute.

La glycérine dissout très-bien le sucre et la gomme.

1 p. de sucre exige 2,5 de glycérine.
1 p. de gomme — 3,5 —

Sur quelques principes qui accompagnent la fibre du coton, par M. E. SCHUNCK (3).

M. Schunck, au lieu d'opérer sur le coton en laine, qui renferme toujours des impuretés mécaniques, des fragments de graines, etc.,

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, CLXXXVII, p. 264.

(2) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 14, p. 136.

(3) *Chemical News*, t. XVII, n° 431, 1868, p. 118.

préfère opérer sur du coton filé avec certaines précautions, de manière à n'y introduire aucune substance étrangère. Le coton fut bouilli pendant plusieurs heures dans de grandes cuves de blanchissage avec une solution de sel de soude (mélange de carbonate avec un peu de soude caustique).

Après avoir retiré le coton, la liqueur, d'un brun foncé, fut additionnée d'un excès d'acide sulfurique, qui produisit un précipité volumineux, en flocons d'un brun clair, tandis que le liquide devint incolore. Le précipité s'étant déposé, on décanta la solution de sulfate de soude avec l'excès d'acide sulfurique; le précipité, après avoir été lavé à plusieurs reprises par décantation avec de l'eau pure, fut enfin jeté sur des filtres et égoutté.

On obtint ainsi une pulpe épaisse qui, par la dessication, se transforma en une matière cornée, brune, cassante et translucide sur les bords. Dans une expérience, 204 kilogr. de coton des Indes, de la variété « Dhollerah, » fournirent 0,33 $^0/_0$ du précipité sec.

Dans un autre essai, 227 kilogr. de coton d'Amérique, dénommé dans le commerce « middling Orléans », fournit 0,48 $^0/_0$ du précipité séché. La perte totale éprouvée par le coton, par l'ébullition avec la solution alcaline ou par l'opération du blanchissage, s'élevant à environ 5 $^0/_0$, il en résulte que ce n'est qu'une faible partie du déchet qui est récupéré par la précipitation de la liqueur alcaline au moyen d'un acide.

L'auteur s'est occupé plus spécialement de l'examen de ce précipité.

Il est constitué presque entièrement par des matières organiques, parmi lesquelles on put caractériser les suivantes :

1. Une cire végétale particulière.
2. Un acide gras.
3 et 4. Des matières colorantes.
5. De l'acide pectique.
6. Une trace de substance albumineuse.

La matière cireuse est de beaucoup la plus intéressante. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

En laissant refroidir une solution alcoolique bouillante et concentrée, la majeure partie de la cire se dépose, en communiquant à la liqueur l'apparence d'une gelée blanche épaisse, consistant en aiguilles ou lamelles microscopiques. En jetant cette gelée sur un filtre et laissant sécher, la matière diminue énormément de volume et se convertit en une masse cohérente, translucide, d'un éclat cireux, friable et

plus légère que l'eau. Son point de fusion est entre 83 et 84°. Elle se volatilise à une température plus élevée. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle avec une flamme brillante.

Par ses propriétés, cette matière se rapproche beaucoup des cires végétales, telles que celles qu'on retire des feuilles de la canne à sucre (avequin) ou du palmier carnahuba. M. Schunck propose de le désigner sous le nom de cire du coton, et pense que c'est elle qui, en recouvrant d'une pellicule très-mince les fibres du coton, leur communique la propriété bien connue de ne se laisser mouiller que très-difficilement par l'eau.

La matière grasse, blanche et cristalline, fusible à 53°, présente les propriétés et la composition de l'acide margarique. Sa présence est peut-être due à l'huile de la graine de coton, qui peut s'échapper et se diffuser dans les fibres, avant et pendant le travail de la filature.

L'auteur considère comme moins probable une origine dérivée des matières lubréfiantes des machines.

Les matières colorantes sont évidemment les mêmes qui communiquent au coton écru sa couleur jaune ou jaune brunâtre. L'une est facilement soluble dans l'alcool froid qui, par l'évaporation, l'abandonne sous forme de résine translucide, brillante, amorphe, cassante, d'un brun foncé. Elle se ramollit dans l'eau bouillante et y fond en une masse pâteuse, qui redevient dure et cassante par le refroidissement. Chauffée sur la lame de platine, elle brûle avec une flamme brillante, laissant un charbon très-volumineux. Elle est à peu près insoluble dans l'éther, facilement soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide acétique monohydraté avec coloration brune. Elle se dissout également très facilement dans les alcalis caustiques et carbonatés, qu'elle colore en brun foncé, dont elle est reprécipitée par l'addition d'un acide sous forme de flocons brunâtres.

La seconde matière colorante présente à peu près les mêmes propriétés, mais elle est presque insoluble dans l'alcool froid, assez facilement soluble dans l'alcool bouillant, qui la laisse déposer par le refroidissement sous forme d'une poudre brune. Cette poudre, filtrée et séchée, présente des masses cohérentes, d'un brun plus ou moins foncé, friables et présentant une cassure terne.

Les deux matières colorantes sont azotées et diffèrent par conséquent par leur constitution des résines proprement dites. La couleur particulière du coton nankin est sans doute due à ces matières colorantes. Bien certainement elle ne provient point d'oxyde de fer.

L'acide pectique fut purifié par traitement avec du chlorure de chaux

et possède alors toutes les propriétés de l'acide pectique de M. Fremy. Les 3/5 au moins du précipité brun brut consistent en acide pectique. Le coton lui-même contient très-probablement de la pectose ou pectine, qui est convertie en acide pectique par l'ébullition avec les lessives alcalines.

Sur les 2/5 restant du précipité, les substances colorantes constituent la majeure partie.

Les matières cireuse et grasse n'y existent qu'en faible proportion.

La matière albumineuse ne fut pas isolée; mais sa présence est démontrée par la formation d'une petite quantité de leucine, obtenue en traitant le précipité brun à chaud par l'hydrate de soude. Il se forme en même temps une quantité notable d'acide oxalique, provenant sans aucun doute de l'acide pectique.

Les substances décrites ne peuvent pas être la cause de l'instabilité du coton-poudre préparé avec du coton non complétement purifié, puisque d'après M. Schunck, traitées par un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés, elles ne fournissent point de composés nitrés explosifs. E. K.

Influence des alcools impurs sur la pureté des couleurs d'aniline, par M. TILLMANS (1).

L'auteur ayant eu, de la part de divers teinturiers, des reproches sérieux sur la pureté des produits qu'il leur livrait, et s'étant assuré que ces produits ne laissaient rien à désirer, fut amené à examiner la nature des alcools qui avaient servi à leur dissolution. Il constata que tandis que les alcools purs n'altéraient en aucune façon la nuance des diverses couleurs d'aniline, certains autres alcools agissaient énergiquement sur elles et les modifiaient promptement; il s'assura que c'est à l'aldéhyde renfermée dans ces alcools qu'il faut le plus généralement attribuer ces modifications.

L'auteur recommande donc d'employer des alcools très-purs pour la dissolution des couleurs d'aniline; on s'assurera aisément de la présence de l'aldéhyde, en chauffant l'alcool à essayer avec 1 p. $^0/_0$ de potasse pure : l'alcool renfermant de l'aldéhyde brunit, l'alcool pur reste incolore.

(L'action exercée par l'aldéhyde sur les couleurs d'aniline a été signalée par nous il y a déjà fort longtemps (2); nous avions constaté à

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 56.

(2) *Répertoire de Chimie appliquée*, 1861.

cette époque que les alcools de vin ne renferment généralement pas d'aldéhyde et que les alcools de grains sont ceux qui en renferment le plus.) Ch. L.

Notice sur le Curcuma, par MM. SUIDA et DAUBE (1).

Pour obtenir une curcumine exempte d'huile essentielle, on commença par soumettre le curcuma, délayé dans l'eau, à la distillation à l'aide d'un courant de vapeur. L'huile essentielle surnageant, l'eau condensée fut recueillie et rectifiée dans une petite cornue. Les premières gouttes passent déjà entre 130°-135° centigr. Une quantité notable distille entre 220° et 250° centigr. L'ébullition se manifeste à 250°, et à quelques degrés au-dessus se produit une décomposition avec assez fort boursouflement.

Si l'on maintient la température entre 230° et 245°, il reste dans la cornue un liquide visqueux, brunâtre, térébenthineux, d'une odeur âcre. L'huile essentielle recueillie entre 230° et 250° fut soumise à l'analyse. Elle présentait la composition suivante :

	I.	II.	Moyenne.
C	79,380	79,510	79,445
H	9,918	9,768	9,893
O	»	»	10,712
			100,000

Cette composition correspond assez exactement à la formule $C^{10}H^{15}O$. Cependant M. Bolley, sous la direction duquel ont été faites ces recherches, donne la préférence à la formule $C^{10}H^{14}O$, qui est celle du carvol et du thymol. L'excédant d'hydrogène trouvé à l'analyse provient évidemment de ce que l'huile oxygénée est accompagnée d'un hydrocarbure bien plus volatil (puisqu'il commence déjà à distiller à 130°), mais dont une petite quantité a pu être retenue par l'huile analysée.

L'huile essentielle de curcuma, à laquelle on peut donner convenablement le nom de *curcumol*, pourrait donc bien être isomère avec le carvol. D'après M. Varentrapp, le carvol, additionné à une solution alcoolique de sulfure ammonique, donne naissance à une masse cristalline. M. Bolley a constaté que dans les mêmes circonstances le curcumol produit également une matière solide, cristalline.

L'odeur du curcumol est aromatique, assez forte, et rappelant celle

(1) *Schweiz. polyt. Zeitschrift*, 1868, 2e livraison.

de l'huile essentielle d'absinthe de Judée; par contre, elle diffère assez de l'odeur caractéristique de la racine de curcuma.

Le curcuma ainsi distillé fut exprimé, séché et épuisé par de l'alcool à 90° p. $^{0}/_{0}$, bouillant, c'est-à-dire qu'on suivit le traitement indiqué par M. Vogel. La *solution* alcoolique concentrée par distillation, laissa une masse brune à laquelle on enleva le principe colorant par l'éther. Le résidu solide de la solution éthérée fut redissous par l'alcool, la solution précipitée par l'acétate de plomb, le précipité recueilli, lavé, délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb retenant la curcumine fut enfin séché et épuisé par l'éther.

Déjà la circonstance que la curcumine de M. Vogel fond à 40° indique que ce n'est point un produit chimiquement pur.

En opérant les précipitations avec le sel plombique, mais avec cette différence qu'on procéda par précipitations partielles, d'abord avec une solution alcoolique d'acétate neutre, puis d'acétate de plomb basique, on observa que les précipités différaient par leur nuance. Les premiers étaient d'un jaune plus pur et inodores, les derniers d'un jaune plus orangé et rappelant l'odeur de l'huile essentielle.

En isolant les principes colorants de ces précipités plombiques, on trouva que celui du premier précipité était jaune, tandis que ceux des quatrième et cinquième précipités étaient orangés. Tous étaient solides et cassants. Le premier fondait à 97°, le deuxième à 95°, le troisième à 89°, le quatrième à 58°, et le cinquième à 48° centigr.

En redissolvant les trois premiers principes colorants et répétant l'opération des précipitations partielles, on obtint des matières colorantes ne fondant plus qu'à 100° et même seulement à 120°.

Cette dernière curcumine fut analysée avec les résultats suivants :

	I.	II.	Moyenne.
C	69,095	69,04	69,07
H	6,330	6,56	6,40
O	—	—	24,53

M. Vogel avait trouvé en analysant sa curcumine, fusible à 40° : carbone, 68,6; hydrogène, 7,4.

MM. Suida et Daube n'ayant point obtenu de principe colorant présentant des garanties chimiques de pureté, il est inutile de traduire la composition en formule.

Les matières colorantes isolées des précipités opérés en second et troisième lieux et présentant des points de fusion moins élevés, contenaient plus de carbone et d'hydrogène, et moins d'oxygène. Il n'est

point impossible que, par la méthode des précipitations partielles, on n'arrive à obtenir de la curcumine pure. C'est seulement alors qu'on pourra espérer parvenir à établir les relations entre la curcumine, la roséocyanine et la pseudocurcumine, ces dérivés intéressants de la curcumine, découverts et décrits par M. Schlumberger. E. K.

Sur la matière colorante du Sericographis mohitli, par M. Iwan STEINBACH (1).

Cette plante, originaire du Mexique, sert aux indigènes du pays à teindre la toile en bleu : on l'utilise en plongeant les tissus à plusieurs reprises dans la décoction chaude de la plante.

D'après l'auteur, cette matière colorante a une grande analogie avec celle du tournesol ; elle vire à la couleur pelure d'oignon, sous l'influence des acides : sous l'influence des alcalis, elle tourne au bleu violacé. Elle n'a aucune affinité pour les mordants de coton habituellement employés : sur laine, elle donne un violet sans vivacité ; l'addition d'alun au bain de teinture produit une couleur lie de vin.

La matière colorante du *sericographis Mohitli*, dont l'emploi a été proposé par M. Thomas, pharmacien militaire, ne paraît donc pas devoir entrer dans la consommation ; le peu d'éclat des nuances qu'elle fournit, ainsi que leur manque de solidité, s'y opposent.

Sur la formation d'acides gallique et pyrogallique au moyen du tannin de sumac, par MM. BOLLEY et Rob. BAEHR (2).

D'après M. Stenhouse (3), le sumac renferme une petite quantité d'acide gallique, et son extrait astringent peut fournir par la distillation sèche de l'acide pyrogallique. Suivant M. Rod. Wagner (4), le tannin du sumac est du tannin physiologique et, comme tel, ne se dédouble pas sous l'influence de la fermentation en acide gallique et ne fournit point par la distillation sèche de l'acide pyrogallique, mais bien de l'acide oxyphénique et de la pyrocatéchine.

Pour décider entre ces deux assertions contradictoires, MM. Bolley et Baehr traitèrent un extrait aqueux de sumac de Sicile à chaud par

(1) *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse*, mars 1868, p. 153.
(2) *Schweiz. polyt. Zeitschrift*, 1868, 2e livraison.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLV, p. 8.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 461 (1866).

de l'acide sulfurique ; après avoir enlevé cet acide par le carbonate de baryte, puis filtré et concentré, il resta un liquide sirupeux, à saveur à la fois douceâtre et astringente, qui ne déposa aucune matière cristalline. Mais après l'avoir étendu d'eau, l'addition d'acétate de plomb donna lieu à un précipité, qui fut recueilli, lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide, porté à l'ébullition et filtré pour séparer le sulfure de plomb, fut fortement concentré. Au bout de quelques jours, il s'y forma un conglomérat cristallin brun, qui, recristallisé dans l'alcool et décoloré par le charbon animal, fournit de l'acide gallique cristallin dont la nature fut constatée par l'analyse et par la transformation en acide pyrogallique.

Un extrait aqueux de sumac, concentré, mélangé de sable, puis fortement desséché, enfin soumis à la distillation sèche, fournit également une quantité notable d'acide pyrogallique.

L'assertion de M. Rod. Wagner concernant le tannin du sumac doit donc être rectifiée. M. Bolley fait observer qu'il en est de même du tannin du thé vert, d'après les recherches de M. Hlasiwetz (1).

Sur le naphte et l'huile d'éclairage provenant du goudron lourd de la Californie, par M. B. SILLIMANN (2).

M. Sillimann a examiné récemment, surtout au point de vue industriel, une huile minérale très-dense, désignée dans le commerce sous le nom d'huile de surface, « surface oil, » et provenant du comté de Santa Barbara en Californie.

L'huile brute est d'une couleur très-foncée, presque noire en masse, d'un jaune brunâtre en couches très-minces. A la température ordinaire, 15°,5 centigr., elle constitue un liquide épais, visqueux, semblable à du goudron de houille, mais n'exhalant qu'une légère odeur.

Sa densité à 15° = 0,980 ou 13° 1/2 B. Elle retient, englobée mécaniquement, une quantité considérable d'eau, dont la réaction est neutre. Sur les lieux de provenance elle exhale une odeur sensible d'hydrogène sulfuré, qui disparaît assez facilement.

L'huile brute, soumise à la distillation, mousse d'abord fortement par suite de dégagement de vapeur d'eau. Elle ne fournit aucun produit huileux d'une densité inférieure à 0,844 ou 37° B. à la température

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 234.

(2) *Chemical News*, t. XVII, n° 436, 1868, p. 170.

de 11° c. La distillation à siccité a produit dans les expériences les résultats moyens suivants :

Huile ayant une densité de 0,890 à 0,900	69,82 %
Coke, eau et perte	30,18
	100,00

Dans l'un de ces essais l'on obtint :

Huile de 0,885 p. sp.	80,0 %
Huile de 0,908 —	17,5
Coke, eau, perte	32,5
	100,0

Le coke, produit en quantité considérable, est dense et constitue un bon combustible.

On remarque une odeur ammoniacale vers la fin de la distillation. On sait qu'en conduisant cette dernière avec lenteur, et en bien réglant la température, on parvient à décomposer les huiles lourdes, impropres à l'éclairage, en huiles à densité moindre pouvant de nouveau fournir des naphtes légères et des huiles d'éclairage ou de graissage plus lourdes.

Dans cette opération les molécules, en se fractionnant et se rassemblant de nouveau d'une manière différente, reconstituent des groupes d'huiles de densités différentes, qu'une distillation subséquente permet de séparer en fractions à point d'ébullition assez constant.

L'huile provenant de la première rectification, et qui présentait une densité d'environ 0,890, soumise à une pareille distillation lente, fournit un produit dont le poids spécifique n'était que de 1° B. moindre qu'avant cette opération. Mais après traitement par l'acide sulfurique, puis par la soude caustique, la densité n'était plus que 0,880 à 15° c.

En distillant de nouveau, en fractionnant on obtient :

Huile légère d'une densité d'environ	0,835 à 15° c.	21,58 %
Huile lourde	—	—	0,880 à 19° c.	37,41
Huile lourde	—	—	0,916 à 18° c.	34,53
Coke, etc.				6,48
				100,00

Dans une autre expérience, où la distillation fut conduite encore

avec plus de ménagement, les résultats, après traitement par acide et alcali, furent :

Naphte (inflammable par une allumette à la température de 13°) d'une densité d'environ 0,760 à 15° 1/2 c.	11,33 %
Huile légère (inflammable entre 45 et 50°), 0,885, pes. spécif.	66,22
Huile lourde d'une densité d'environ 0,893 à 15° 1/2	12,67
Huile lourde — — 0,921	3,56
Perte	6,22
	100,00

L'huile d'éclairage, purifiée à la manière ordinaire, présentait une odeur assez agréable, une coloration jaune paille, et brûlait très-bien dans une lampe comme une huile commerciale ordinaire.

En vue d'expérimenter l'effet de la chaleur et de la pression, pour opérer la désintégration des huiles lourdes en huiles plus légères (Procédé patenté en 1866 par M. J. Young de Glascow), une portion d'huile provenant de la première rectification et l'huile brute furent soumises, dans un appareil approprié, à une pression de 10 à 15 livres par pouce carré, pendant la distillation. Le produit, ayant encore une densité de 0,890 à 15° 1/2 c., fournit après traitement par SO^3 et Na^2O, les huiles suivantes :

Huile légère de 0,825, p. spéc. à 15° 1/2 c.		19,20 %
Huile lourde de 0,885	—	25,86
Huile lourde de 0,918	—	38,14
Coke, perte, etc.		16,80
		100,00

L'huile d'éclairage provenant de cette opération était inflammable à la surface entre 26°,5 et 29°,5, indiquant la présence d'une certaine quantité, d'ailleurs peu considérable, de naphte très-léger ; dans une fabrication industrielle on pourrait facilement s'en débarrasser, sans diminution sensible du rendement en huile d'éclairage. Quoique dans ces essais les résultats fussent approximativement les mêmes, qu'on ait eu recours ou non à la distillation sous pression, il ne faudrait cependant pas en conclure que le procédé de M. Young ne puisse pas procurer certains avantages. Il est probable qu'en employant une certaine pression, accompagnée nécessairement d'une augmentation correspondante de température pendant la distillation, la désintégration des molécules d'huiles lourdes s'opère plus facilement et plus rapidement.

Il fut impossible de constater la présence de paraffine, même en refroidissant les huiles lourdes dans un mélange de glace et de sel. C'est probablement par suite de l'absence de ce corps que les huiles d'éclairage dérivées de l'huile brute de Californie brûlent aussi bien que les huiles commerciales dérivées du pétrole de Pensylvanie, quoique ces dernières soient considérablement plus légères.

Par la même raison les huiles de graissage de Californie, exemptés de paraffine, restent fluides même par les grands froids.

L'huile brute de Californie peut donc fournir de 12,96 à 14,56 et même 18,96 % d'huile propre à l'éclairage. On en obtient en tout 60 p. % d'huiles diverses d'une valeur commerciale, et en outre suffisamment de coke pour opérer la distillation.

En employant le procédé Young le rendement en huiles d'éclairage pourrait être poussé, peut-être, à 30 p. %.

Ces expériences démontrent (ce qui du reste était depuis longtemps démontré, connu et pratiqué sur notre continent) que des huiles minérales très-lourdes et ne renfermant pas de naphte sont susceptibles d'être converties en huiles appartenant aux séries constituant les naphtes, par suite de transformations moléculaires sous l'influence de la chaleur, l'excès de carbone étant éliminé sous forme de coke : à chaque nouvelle distillation, il y a aussi une nouvelle quantité, mais chaque fois plus petite, de carbone qui est éliminée.

On peut donc affirmer que même les huiles minérales californiennes les plus lourdes appartiennent aux séries du pétrole et en dérivent. La transformation des huiles légères en huiles plus lourdes allant jusqu'au goudron, ne résulte pas, comme on l'a dit, de l'absorption d'oxygène donnant naissance à des produits oxydés, mais au contraire, l'oxygène absorbé a formé de l'eau avec l'hydrogène en faisant ainsi prédominer successivement le carbone dans des huiles qui deviennent ainsi de plus en plus lourdes; et c'est cet excès de carbone qui est de nouveau laissé en arrière et éliminé sous forme de coke, lorsque le produit brut naturel est soumis aux distillations et rectifications. E. K.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 5 JUIN 1868.

Présidence de M. Cloëz.

La correspondance imprimée contient :

Les numéros 45 et 46 du *Journal de l'Agriculture.*

Les numéros 5 et 6 du *Moniteur de la teinture.*

Une brochure en italien *Sur les combustibles de la province de Sienne,* par M. G. Campani.

La Société reçoit en outre la collection des *Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux* (1855 à 1867) avec une lettre de M. le président de la Société de Bordeaux demandant l'échange des publications avec la Société chimique.

Des remercîments sont adressés à M. le président de la Société des sciences de Bordeaux.

La famille de M. Janssen fait part à la Société du décès de M. Janssen, membre de la Société.

M. le Secrétaire donne lecture d'une lettre de M. Maumené à M. Dumas, au sujet d'une leçon qu'il avait l'intention de faire à la Société chimique pour exposer ses opinions théoriques; ainsi que d'une lettre de M. Dumas à M. le Président pour engager la Société à accueillir favorablement la proposition de M. Maumené, tout en se réservant la liberté d'action au sujet de la publication de cette leçon.

M. Phipson adresse de Londres une note écrite sur le calcul biliaire d'un porc.

M. Tollens communique à la Société le résultat d'un travail fait en commun avec M. Rob. Weber sur le formiate d'allyle.

M. Jungfleisch entretient la Société de la réduction des corps nitrés par l'étain et l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on emploie une quantité insuffisante d'étain, la réduction continue et même s'active singu-

lièrement; elle est alors due à la présence du protochlorure d'étain. Ce composé, en effet, opère seul de semblables réductions.

Au sujet d'une note de M. Lesimple sur les dérivés chlorés de la benzine, M. Jungfleisch rappelle qu'il a obtenu une grande partie des composés observés par M. Lesimple et réclame la priorité de leur découverte. Il signale en outre quelques erreurs dans le travail de M. Lesimple.

M. Chevalet fait une communication sur le dosage des carbonates en dissolution dans les eaux.

M. Bourgoin communique le résultat d'expériences électrolytiques faites dans le but de démontrer l'identité du radical méthyle doublé avec l'hydrure d'éthylène.

SÉANCE DU 19 JUIN 1868.

Présidence de M. Félix Le Blanc.

M. François Baumetz est nommé membre résidant.

M. Eug. Dollfus, à Mulhouse, est nommé membre non résidant.

M. Schutzenberger continue l'exposé de ses recherches sur les produits secondaires de la préparation de l'acétate d'iode. Il rend compte ensuite de l'action du bioxyde de baryum sur l'anhydride butyrique; dans cette action, il se forme de l'hydrure d'hexyle ou son isomère le dipropyle.

M. Willm donne communication d'un mémoire de M. Scheurer-Kestner sur les produits de la combustion de la houille, ainsi que d'un mémoire de MM. Scheurer-Kestner et Meunier sur les produits gazeux de la combustion de la houille de Sarrebrück.

M. Friedel entretient la Société de l'action de l'acide iodhydrique sur le silicium en présence de l'hydrogène, action qui donne naissance au siliciiodoforme $SiHI^3$ en même temps qu'à l'iodure de silicium.

M. Le Blanc rend compte de la décision prise par le Conseil de la Société au sujet de la translation du local des séances dans le local précédemment occupé par la Société, 44, rue Bonaparte, à l'hôtel de la Société d'encouragement.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur le formiate d'allyle, par MM. Bernhard TOLLENS et Robert WEBER.

Il y a quelque temps, l'un de nous, en collaboration avec M. Kempf, a publié une note (1) sur un produit accessoire obtenu en préparant l'acide formique d'après le procédé de M. Lorin (2).

En chauffant, dans l'usine de M. Marquart à Bonn, la glycérine avec l'acide oxalique, surtout quand la température n'était pas suffisamment réglée, nous avons obtenu un acide formique qui en outre de toutes les propriétés indiquées par M. Lorin, possédait une odeur irritant fortement le nez et les yeux.

Ce corps passait le premier lors de la rectification de notre acide, il se déposait en couche huileuse au-dessus des premières portions distillées.

Lavé à l'eau et au carbonate de potasse, séché à l'aide du chlorure de calcium, il constitue un liquide éthéré de couleur jaune clair, d'une odeur fort irritante, comme la possèdent en général les combinaisons allyliques.

La plus grande partie distillait entre 82 et 85°; il ne passait presque pas une goutte au-dessous de 80°, mais à peu près un quart au-dessous de 85°; le point d'ébullition s'élevait même jusque vers 120°.

La présence de l'acroléine était exclue par ces points d'ébullition, ainsi que par la non-miscibilité à l'eau.

On pouvait penser à l'éther allylique, dont le point d'ébullition est indiqué à 82°, mais cette opinion s'est trouvée contredite par une analyse que M. Landolt a bien voulu nous permettre de faire dans son laboratoire.

La partie bouillant entre 82 et 85° nous a donné des nombres qui s'accordent passablement avec la composition du formiate d'allyle, corps qui n'a pas été préparé jusqu'à présent; et ceci est confirmé par le point d'ébullition, car en retranchant 19°, la différence ordinaire des éthers homologues de la série des acides gras, du point d'ébullition de l'acétate d'allyle, on trouve 84°, ce qui est une concordance suffisante.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 518.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 7 (1866).

0,3078 gr. de substance ont donné : 0,648 gr. d'acide carbonique, 0,2244 gr. d'eau.

	Formiate d'allyle.	Expérience.	Acétate d'allyle.
C^4 (1)	55,81 p. %	57,42 p. %	60 p. %
H^6	6,98	8,10	8
O^2	37,21	»	32

D'après cette analyse, notre corps pouvait être un mélange de formiate et d'acétate d'allyle, et il se comporte en effet comme un éther composé.

L'addition de la potasse solide détermine une réaction très-vive. Chaque portion de potasse produit un bruissement comme celui d'un fer rouge immergé dans l'eau, et il se sépare à la surface un corps huileux, tandis que la solution inférieure se prend en masse en se refroidissant.

Après y avoir ajouté de l'eau et fait passer un courant d'acide carbonique, nous avons distillé et séparé du produit recueilli la liqueur alcoolique par le carbonate de potasse. Après la dessiccation sur le carbonate de potasse, elle formait un liquide incolore bouillant entre 93 et 100°, doué d'une odeur irritante mais pourtant faiblement aromatique.

Ce point d'ébullition s'accorde sensiblement avec celui que MM. Cahours et Hofmann, et dans ces derniers temps M. Linnemann (2), ont trouvé pour l'alcool allylique; mais quelques combustions nous ont donné un déficit considérable de carbone, tandis que l'hydrogène s'accorde assez bien avec la formule.

Ce déficit est probablement causé par de l'eau qui est retenue énergiquement; on se souvient que M. Linnemann a trouvé pareille chose pour son alcool.

La solution saline résultant de la décomposition de l'éther, nous a donné toutes les réactions de l'acide formique, surtout la réduction des sels d'argent.

Par ces expériences nous avions cru avoir rendu probable la présence du formiate d'allyle dans notre substance; l'un de nous a communiqué les résultats précédents à la Société chimique de Bonn, et publié avec M. Kempf la note citée.

Le même a récemment repris ce travail en commun avec M. Robert Weber, à Bonn, dans le laboratoire particulier de M. Weber.

(1) C = 12; O = 16.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl., III, p. 261.

Nous pouvons confirmer en tous points les recherches antérieures.

Par la distillation fractionnée du produit brut, nous avons recueilli une quantité assez considérable d'un liquide bouillant d'une manière constante entre 81 et 83°, dont l'analyse a été faite.

I. 0,2988 gr. ont donné : 0,6063 gr. d'acide carbonique; 0,205 gr. d'eau.

II. 0,311 gr. ont donné : 0,644 gr. d'acide carbonique; 0,210 gr. d'eau.

Ce qui s'accorde sensiblement avec la formule CHO,O,C^3H^5.

		Expérience.	
	Théorie.	I.	II.
C^4	55,81	55,34	56,47
H^6	6,98	7,62	7,50
O^2	37,21	»	»

Le formiate d'allyle est un liquide incolore, doué d'une odeur irritante, pareille à celle de l'essence de moutarde, du poids spécifique de 0,9322 à 17°,5, et bouillant entre 82 et 83° sous une pression de 762 mm.

Nous avons ajouté à 11 gr. de ce produit, qui se trouvaient dans un flacon refroidi muni d'un réfrigérant, 3 grammes de potasse fondue en poudre. Il s'est formé deux couches. La décomposition a été complétée en chauffant au bain-marie.

La solution inférieure a cristallisé en tables rhombiques après le refroidissement. Nous avons étendu d'eau, fait passer un courant d'acide carbonique et distillé; l'alcool humide bouillait d'une manière assez constante entre 87 et 89°. Nous l'avons séparé et séché par le carbonate de potasse, nous en avons obtenu 7,72 gr. au lieu de 7,42 gr. qui devaient se former d'après l'équation :

$$CHO,O,C^3H^5 + KOH = CHO,O,K + C^3H^5OH.$$

Après dessiccation réitérée par le carbonate de potasse, chauffé préalablement au rouge, nous avons distillé l'alcool. Un cinquième a passé jusqu'à 93°, le reste de 93 à 96°, la portion principale vers 95°.

C'est une liqueur douée d'une odeur très-irritante, qui se mêle à l'eau en toute proportion.

Nous regrettons de ne pas pouvoir fournir d'analyse bien concordante :

I. 0,3317 gr. ont donné : 0,728 gr. d'acide carbonique; 0,3062 gr. d'eau.

II. 0,3383 gr. ont donné : 0,733 gr. d'acide carbonique; 0,320 gr. d'eau.

	Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
C^3	62,07	59,86	59,09
H^6	10,34	10,32	10,51
O	27,59	»	»

Il paraît que l'alcool allylique ne peut être parfaitement privé d'eau par le carbonate de potasse, il semblerait même en attirer, comme l'indique l'analyse II.

L'eau, ne contenant qu'un très-léger excès d'hydrogène, ne peut influer que sur le carbone.

Nous sommes fâchés d'avoir omis de distiller l'alcool sur une quantité de sodium calculée d'après la différence existant sur le carbone.

Pour lever tous les doutes, nous avons transformé l'alcool en iodure. 13 gr. d'alcool allylique, 20 gr. d'iode, 3 gr. de phosphore rouge ont été mis en contact avec précaution, et distillés quelques jours après.

Le thermomètre a monté peu à peu vers 100°, et l'iodure a passé en liquide dense jaunâtre, puis la température s'est élevée subitement de quelques degrés et un dégagement de vapeurs d'iode a eu lieu, sur quoi nous avons arrêté la distillation.

La liqueur distillée a été décolorée par la potasse, lavée plusieurs fois et séchée par le chlorure de calcium; elle pesait 20,7 gr. A la rectification la première goutte a passé vers 98°, le thermomètre a monté rapidement vers 101°, et la quantité presque totale a passé très-peu colorée jusqu'à 102° en ne laissant qu'un résidu bien faible dans la fiole.

Notre iodure possède donc le point d'ébullition de 101 à 102° sous une pression de 762 millim., il est doué d'une odeur irritante, mais pas très-désagréable, il ne jaunit que peu quand on le garde à l'abri de l'air et de la lumière, ou quad on le distille. En l'agitant avec le mercure et avec une trace d'iode, surtout en le chauffant légèrement, on obtient une masse jaune clair presque solide.

Ce sont là les propriétés de l'iodure d'allyle que M. Linnemann (1) a obtenu en traitant l'iodure dérivé de la glycérine par le mercure et décomposant par l'iode la combinaison purifiée. Il indique comme caractère principal de pureté la stabilité de son produit. On sait que l'iodure ordinaire se décompose rapidement en raison d'une certaine quantité d'iodure d'isopropyle qui s'y trouve toujours.

Pour isoler le second produit qui s'est formé lors de la décomposition

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl. III, p. 263.

de l'éther par la potasse, le contenu du flacon a été distillé après l'addition d'une quantité convenable d'acide sulfurique, en y ajoutant de temps en temps l'eau évaporée.

La liqueur acide recueillie a été saturée par le carbonate de baryte. Nous avons obtenu par l'évaporation un sel en beaux prismes, qui était parfaitement pur après une nouvelle cristallisation.

0,4377 gr. ont donné : 0,445 gr. de sulfate de baryte, ce qui correspond à 59,78 p. c. de baryum; la formule du formiate de baryum en exige 60,35 p. %.

Le sel de potasse a donné une forte réduction d'argent dans une solution neutre de nitrate d'argent, mais point en solution ammoniacale. En le chauffant doucement avec le chlorure mercurique nous avons obtenu un précipité blanc qui s'est coloré en gris à l'ébullition.

Ces réactions, ainsi que le dosage de baryte mentionné plus haut, prouvent que notre acide est bien de l'acide formique. Ce dernier, ainsi que l'alcool allylique, sont les produits de décomposition du produit accessoire de la préparation de l'acide formique, et celui-ci est l'éther formique de l'allyle.

L'un de nous a émis, dans la note citée, l'opinion que notre substance pouvait être un produit régulier de la décomposition de la glycérine, causée par l'application d'une chaleur trop élevée.

Cette opinion semble être confirmée par des expériences récentes, mais nous ne pouvons pas encore donner d'équation pour expliquer la formation de notre produit.

Une méthode facile de préparation des combinaisons allyliques à l'état de pureté serait d'une certaine importance.

Au point de vue théorique, malgré les belles investigations faites sur ce groupe, il reste beaucoup de faits qui ne sont pas encore expliqués. Je ne rappellerai que la question de savoir si l'alcool allylique s'additionne en réalité à l'hydrogène, ou non; s'il seforme de l'alcool propylique, et lequel des deux isomères. L'alcool allylique ainsi que l'acide acrylique fourniraient de nouvelles données, peut-être décisives, relatives à la question s'il existe des lacunes, ou si l'on peut expliquer les propriétés des corps non saturés par un double lien entre les affinités du carbone.

Au point de vue technique, on pourrait utiliser un tel procédé pour la préparation de l'essence de moutarde artificielle.

Nous nous occupons d'étudier les conditions les plus favorables à la formation de notre éther pour trouver un procédé facile de préparation de l'alcool allylique.

Nous tâcherons en même temps de déterminer les réactions qui ont lieu lors de la formation de ce corps.

Analyse d'un calcul biliaire et préparation de la biliverdine, par M. T. L. PHIPSON.

Ce calcul a été extrait du foie d'un porc. Il était d'une grandeur considérable, environ 3 pouces de long et 2 de large, complétement entouré d'une mince membrane qui l'isolait du tissu du foie.

Voici les propriétés et la composition chimique de cette concrétion.

Sa substance est plus lourde que l'eau; elle a une structure compacte, sans aucune trace de cristallisation, formée de couches plus ou moins concentriques, ressemblant à de la cire, d'une couleur jaune, qui n'est bien apparente que lorsque la substance est pulvérisée; elle a alors l'apparence du jaune de chrome (chromate de plomb). Cette poudre n'est que très-peu acide au tournesol; l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, etc., n'agissent sur elle que peu, soit à froid, soit à chaud. La matière du calcul n'est pas volatile sans décomposition; elle fond sous l'influence de la chaleur, se gonfle, puis s'enflamme et brûle avec une longue flamme fuligineuse qui exhale une odeur fort semblable à celle que produit la résine, ou certains vernis, en brûlant.

L'acide sulfurique concentré fait passer la matière du jaune brillant au rouge cramoisi, puis le dissout avec une magnifique couleur vert émeraude. De cette solution l'eau précipite une matière résineuse de couleur verte, qui est de la biliverdine.

L'éther extrait, au bout de 24 heures, à froid, un peu de graisse et un peu plus de cholestérine. Cette dernière, isolée et cristallisée de l'alcool, se présentait en lamelles nacrées, prenant une belle couleur pourpre avec de l'acide sulfurique concentré.

Après l'action de l'éther, l'alcool extrait du calcul une quantité notable d'hyocholate de soude, un peu d'acide hyocholique libre et une substance neutre blanche, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis (hyocholine). L'hyocholate de soude est isolé du mélange par l'eau; la solution étant évaporée donne le sel, qui est facile à reconnaître à son goût extrêmement amer et persistant; l'acide hyocholique libre s'obtient ensuite au moyen d'une solution de soude, et la troisième substance que j'appelle hyocholine reste alors sur le filtre.

Quand on traite la substance du calcul par une solution chaude de soude, il se dissout une grande quantité de matière colorante jaune et un peu d'acide caprylique, aisément reconnu à son odeur lorsque la solution est ensuite saturée par l'acide sulfurique; cet acide capry-

lique donne aussi une agréable odeur d'ananas lorsqu'on fait digérer la matière avec de l'alcool et de l'acide hydrochlorique.

La plus grande partie du calcul est formée de cholépyrrhine (biliphéine) et de mucus. La séparation quantitative de ces deux substances n'est pas très-facile; on y parvient par la méthode suivante :

Après avoir déterminé l'eau à 105° centigr. environ, la matière est épuisée par l'éther et ensuite par l'alcool. On fait ensuite digérer la substance qui reste après l'action de ces deux solvants, avec de l'alcool fortement acidulé par de l'acide chlorhydrique. Au bout de deux ou trois jours le liquide devient d'un vert émeraude et toute la matière colorante (cholépyrrhine) se dissout à l'état de biliverdine; le mucus resté séparé par la filtration est lavé à l'alcool faible et acidulé.

Le calcul contient en outre beaucoup de chlorure de sodium et une quantité notable de phosphate de chaux, mais je n'ai pu trouver aucune trace d'acide taurocholique ni aucun autre composé contenant du soufre. Voici le résultat de l'analyse :

	I.	II.
Eau	8,00	8,10
Cholestérine avec un peu de graisse	1,35	1,85
Mucus	11,50	10,98
Hyocholate de soude, avec un peu d'acide hyocholique et d'hyocholine	2,75	2,75
Biliphéine (cholépyrrhine)	61,36	62,67
Carbonate de chaux	1,55	
Phosphate de chaux	3,25	
Soude	1,11	13,65
Chlorure de sodium	7,13	
Acide caprylique et matières indéterminées	2,00	
	100,00	100,00

A l'état frais la concrétion contenait 37 p. % d'eau ; mais pulvérisée et exposée à l'air, cette quantité se réduit bientôt à 8 p. %.

Cette même espèce de calcul se rencontre aussi dans le foie des bœufs. La facilité avec laquelle la matière colorante jaune, la cholépyrrhine, se transforme en biliverdine, nous a donné le moyen d'obtenir une assez grande quantité de cette dernière.

On obtient souvent la biliverdine en dissolvant différentes matières fournies par la bile, dans la soude, et précipitant par un acide après que la solution a verdi à l'air. Ce moyen ne donne que de la biliverdine impure mêlée de mucus.

La concrétion pulvérisée, dissoute dans l'acide sulfurique concentré, laisse précipiter la biliverdine par l'addition de l'eau; le précipité

dissous dans l'alcool donne une solution de biliverdine pure. Toutefois il est difficile, en évaporant, d'en éloigner les dernières traces d'alcool. La biliverdine reste sous forme d'un vernis d'un fort beau vert émeraude, fusible, et adhérant fortement à la capsule.

Dosage des carbonates en dissolution dans les eaux, par M. CHEVALET.

On sait depuis longtemps que si l'on chauffe un carbonate quelconque avec un sel ammoniacal, il y a production de carbonate d'ammoniaque, même en présence d'une grande quantité d'eau. Si le carbonate est dissous dans l'eau, que l'on ajoute à cette dissolution un excès de sel ammoniacal et qu'on la distille, on peut être certain que tout l'acide carbonique du carbonate se trouvera à l'état de carbonate d'ammoniaque dans la première moitié distillée.

J'ai fondé sur cette propriété un procédé pour doser les carbonates en dissolution dans les eaux, qui se recommande, je crois, par sa sensibilité et sa précision. Ce procédé n'est, à vrai dire, qu'une modification de celui de M. Boussingault, pour doser l'ammoniaque dans les eaux, les terres, etc. Voici en quoi il consiste : On introduit dans un appareil distillatoire 200 centimètres cubes de l'eau, bien filtrée, dans laquelle on veut doser les carbonates, et $0^{gr},5$ environ de chlorhydrate d'ammoniaque ; on distille 100 centimètres cubes, et on les recueille dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré faible, contenus dans un petit fond plat. On porte à l'ébullition le contenu du fond plat pour chasser l'acide carbonique, et après refroidissement on en opère le titrage à la manière ordinaire. On a ainsi la quantité d'ammoniaque qui a passé à la distillation, et, par suite, la quantité équivalente d'acide carbonique qui lui était combiné pour former un carbonate neutre. Si l'eau soumise à l'expérience ne contenait qu'un seul carbonate, on en connaît ainsi la quantité ; mais si elle en renfermait plusieurs, le procédé ne peut donner dans ce cas que leur acide carbonique. Comme les eaux contiennent généralement du carbonate d'ammoniaque, on peut facilement le doser, en opérant comme je viens de le dire, seulement il ne faut pas introduire de sel ammoniacal dans l'appareil distillatoire.

On peut encore doser les carbonates restés en dissolution dans l'eau après ébullition. Il suffit de prendre un certain volume de cette eau, de la faire bouillir de manière à décomposer complétement les bicarbonates, puis de la filtrer, et enfin de rechercher les carbonates dans le liquide clair.

J'ai employé ce procédé pour déterminer la solubilité dans l'eau pure de quelques carbonates. Voici les nombres que j'ai obtenus :

Pour le carbonate de chaux	$0^{gr},031$ par litre.
Pour le carbonate de magnésie	$0^{gr},106$ par litre.

Je me propose d'étendre ces recherches à tous les carbonates considérés jusqu'à présent comme à peu près insolubles, et aussi d'essayer d'appliquer ce procédé à la recherche des carbonates dans les végétaux et dans les animaux.

Recherches sur l'emploi agricole des sels de potasse, par M. P. DEHÉRAIN.

2e série d'essais, récolte de 1867.

L'attention que les chimistes agronomes accordent aux engrais minéraux, la découverte des sels de potasse dans le gisement de Stassfurt-Anhalt, nous ont décidé à entreprendre, pendant la campagne de 1866-67, une nouvelle série d'essais, analogues à ceux que nous avons faits l'an dernier (1).

Les expériences ont porté sur la culture des pommes de terre, des betteraves et du froment; elles ont été disposées, avec l'aide attentive de M. Bertrand, répétiteur d'agriculture à l'École de Grignon, sur la partie du domaine de l'École nommée *Pièce des Vingt-six arpents*.

L'exemple célèbre de la réussite des phosphates fossiles dans l'ouest de la France et de leur inutilité constatée dans le nord, doit rendre le chimiste agronome très-sobre de conclusions trop générales, et doit surtout l'inviter à rassembler tous les documents qui pourront indiquer les causes qui déterminent l'emploi avantageux d'un engrais sur tel sol, et son abandon sur tel autre; aussi, avec l'aide de mon préparateur M. Derome, j'ai déterminé la composition du sol sur lequel j'avais opéré.

On a fait exécuter trois fouilles, pour savoir à quelle profondeur s'étendait la couche arable dans la Pièce des Vingt-six arpents; on a trouvé près de l'étang le sous-sol crayeux à $0^{m},90$; à un mètre environ au milieu de la pièce, enfin, bien qu'on ait continué à creuser jusqu'à $1^{m},80$ en haut de la pièce, près du chemin de Chantepie, il a été impossible de trouver le sous-sol. On a donné dans le tableau suivant la composition du sol, pris à différents points de la surface et à diverses profondeurs.

(1) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 8 et 75 (1867).

TABLEAU I. — *Domaine de Grignon. — Analyse de divers échantillons de terre pris dans la pièce des Vingt-six arpents.*
(Tous les nombres sont rapportés à 1 kilogramme de terre desséchée.)

MATIÈRES DOSÉES.	Échantillons pris dans le voisinage du chemin de Chantepie.			Échantillons pris au milieu de la pièce.	Échantillons pris dans le voisinage de l'étang.	
	Terre de la surface.	Terre prise à 1m,00 de profondeur.	Terre prise à 1m,60 de profondeur.	0m,90 de profondeur.	Terre de la surface.	Terre prise à 0m,80 de profondeur.
Analyse physique.						
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Sable	226.5	204.0	205.0	198.7	216.0	164.0
Argile	647.5	732.5	731.5	596.8	671.0	890.8
Carbonate de chaux	126.0	63.5	63.5	205.0	113.0	25.2
Analyse chimique.						
Carbone (des matières organiques)	16.170	15.150	15.100	14.950	15.320	15.250
Azote (des matières organiques)	2.040	1.060	1.090	1.500	2.020	1.600
Ammoniaque toute formée	0.306	0.167	0.157	0.250	0.267	0.147
Acide azotique (évalué en azotate de potasse)	0.015	0.012	0.011	0.000	0.016	0.000
Acide phosphorique	0.250	0.160	0.170	0.090	0.133	0.120
Potasse	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Chaux	70.600	85.600	85.600	115.500	63.800	12.100
Magnésie	7.52	5.31	5.24	7.8	6.900	6.0

En jetant les yeux sur ce tableau, on reconnaît que la terre présente une composition sensiblement homogène, et qu'on peut attribuer les effets observés, non à des différences dans la composition du sol, mais aux engrais eux-mêmes.

On sera sans doute frappé aussi de voir quelle masse énorme de principes utiles aux plantes renferme le sol d'un hectare, quand la terre arable s'enfonce à la profondeur que nous lui avons trouvé dans la *Pièce des Vingt-six arpents;* la quantité d'azote des matières organiques est toujours plus considérable à la surface qu'à une certaine profondeur, mais à 1 mètre et même à $1^m,90$ elle atteint encore un millième; il est remarquable aussi que dans ce terrain calcaire on trouve de l'ammoniaque toute formée jusqu'à une profondeur considérable, et que cette quantité d'ammoniaque varie en quelque sorte avec la quantité de carbonate de chaux qu'accuse l'analyse. On sait, au reste, que M. Boussingault a reconnu déjà depuis plusieurs années que le chaulage favorisait la fonction de l'ammoniaque toute formée; il n'a pas reconnu que l'abondance de la chaux eût une influence notable sur la production de l'acide nitrique, et nous ne voyons pas non plus qu'il y ait une relation entre les quantités de carbonate de chaux et d'acide azotique; car si nous remarquons qu'il n'y a pas d'acide azotique dans l'échantillon de terre pris dans le voisinage de l'étang à $0^m,80$ de profondeur, qui ne renferme que 25 grammes de chaux par kilogramme, nous n'en trouvons pas non plus dans l'échantillon pris à $0^m,90$ de profondeur au milieu de la pièce, bien que dans cet échantillon on ait trouvé dix fois plus de chaux : 205 grammes par kilogramme.

L'acide phosphorique se rencontre jusqu'à une profondeur considérable, mais la potasse au contraire est peu abondante, ce qui était particulièrement favorable aux essais (1).

Ainsi qu'il a été dit, les expériences ont porté sur les cultures de pommes de terre, de betteraves et de froment, et on a employé l'engrais de potasse de MM. Vorster et Gruneberg qui, en 1866, avait donné en général les meilleurs résultats; l'engrais de potasse concentré plus riche en potasse pure et que nous essayons pour la première fois, et sur la culture du froment le sulfate de potasse et de magnésie que fournissent les salines d'Alais de M. H. Merle. Enfin nous avons mélangé ces engrais alcalins avec des engrais azotés et phos-

(1) M. Isidore Pierre avait déjà reconnu, depuis longtemps, qu'on rencontre de l'azote combiné dans la terre arable jusqu'à une profondeur considérable (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 63, 1860).

phatés, de façon à reconnaître si le mélange de ces matières, dit *engrais complet*, aurait une influence plus favorable que l'engrais de potasse, l'engrais azoté ou l'engrais phosphaté pris séparément.

Il est remarquable que, dans les trois séries d'essais, les parcelles situées en haut de la pièce près du chemin de Chantepie ont toujours donné des résultats plus faibles que les autres; il est possible que le voisinage d'une ligne d'arbres ait contribué à la faiblesse des rendements observés (1).

Si nous examinons les expériences sur les pommes de terre, nous trouvons que les engrais de potasse employés purs n'ont pas augmenté la récolte. Je ne crois pas, bien que le rendement ait toujours été plus faible sur le sel amendé avec les sels de potasse que dans les parcelles qui n'ont pas reçu d'engrais, qu'on puisse dire que les sels de potasse aient été défavorables, car, ainsi qu'il a été dit, les parcelles situées en haut du champ, et qui ont les premiers numéros, ont peu rendu; mais je crois qu'on peut affirmer que les engrais de potasse n'ont eu aucune influence favorable. Le mélange des engrais de potasse et des engrais phosphatés et azotés a augmenté la récolte, et c'est l'engrais complet qui a donné le plus haut rendement; il a atteint 178 hectolitres à l'hectare; le sulfate d'ammoniaque employé seul a donné cependant un résultat presque aussi avantageux; de façon que si on voulait conclure rigoureusement d'après ces essais, on devrait affirmer que ce sont les engrais azotés qui exercent sur les pommes de terre l'effet le plus avantageux. Il faudrait toutefois avoir un plus grand nombre de faits pour pouvoir annoncer ce résultat avec sécurité.

Il est remarquable, au reste, qu'à l'exception du sulfate d'ammoniaque les engrais artificiels ont tous déterminé des pertes en argent et qu'il n'a pas été avantageux de les employer.

On ne saurait nier notamment que la nullité d'action de l'engrais de potasse sur la culture des pommes de terre, dans un sol qui ne renfermait pas d'alcalis, ne tende à démontrer que la potasse n'a pas pour la culture des tubercules toute l'importance qu'on lui assignait naguère.

(1) On remarquera, notamment dans le tableau n° III, le faible rendement de la parcelle n° 1.

(*Voir les Tableaux.*)

TABLEAU II. — *Culture des pommes de terre.* — *Variété Marjolin.*
(Tous les nombres sont rapportés à l'hectare.)

Nos des expériences.	NATURE des engrais employés.	Prix des 100 kil. avec le transport.	Poids et prix des engrais employés. Poids.	Prix.	Volume des tubercules récoltés.	Valeur de la récolte à 7 fr. l'hectolitre.	Valeur, dépense d'engrais déduite.	Gain ou perte comparés aux carrés sans engrais. No 5.	No 11.	Poids de l'hectolitre.
		fr.	kil.	fr.	hect.	fr.	fr.	fr.	fr.	kil.
1	Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg)	13.50	750	100.25	116.7	816.90	716.65	—308.85	—368.35	72
2	Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg)	13.50	1500	200.50	100.0	700.00	499.50	—426.00	—585.50	73
3	Engrais de potasse concentré	23.50	500	117.50	138.7	970.90	853.40	—172.10	—231.60	74
4	Engrais de potasse concentré	23.50	1000	235.00	145.0	1015.00	780.00	—245.50	—305.00	75
5	Rien (Témoin)	0	0	0	146.5	1025.50	1025.50	»	»	68
6	Engrais de potasse	13.50	750	170.25	168.0	1176.00	1005.75	— 19.75	— 79.25	70
	Phosphoguano	35.00	200							
7	Engrais de potasse	13.50	750	180.25	173.0	1211.00	1030.75	+ 5.25	— 54.25	68
	Sulfate d'ammoniaque	40.00	200							
8	Engrais de potasse	13.50	750	250.25	178.0	1246.00	995.75	— 29.75	— 89.25	72
	Sulfate d'ammoniaque	40.00	200							
	Phosphoguano	35.00	200							
9	Sulfate d'ammoniaque	40.00	200	80.00	169.0	1183.00	1103.00	+ 77.50	+ 18.00	69
10	Phosphoguano	35.00	200	70.00	152.5	1067.50	997.50	— 28.00	— 87.50	71
11	Témoin	0	0	0	155.0	1085.00	1085.00	»	»	60

TABLEAU III. — *Culture des betteraves.* — (*Rose de Flandre-Silésie.*)
(Tous les nombres sont rapportés à l'hectare.)

Nos des expériences.	NATURE des engrais employés.	Prix des 100 kilos avec le transport.	Poids et valeur des engrais consommés. Poids.	Valeur.	Poids des betteraves récoltées.	Valeur des betteraves 18 fr. les 1000 kilos.	Valeur de la récolte, dépense d'engrais déduite.	Perte comparée aux carrés sans engrais. N° 5.	N° 11.
		fr.	kil.	fr.	kil.	fr.	fr.	fr.	fr.
1	Engrais de potasse	13.50	1000	135.00	29.625(1)	533.25	398.25	—623.25	—605.25
2	Engrais de potasse	»	2000	270.00	43.000	774.00	504.00	—517.50	—499.50
3	Engrais de potasse concentré	23.50	750	176.25	49.625	893.25	717.00	—304.50	—286.50
4	Engrais de potasse concentré	»	1500	352.50	54.125	974.25	621.75	—399.75	—381.75
5	Rien (Témoin)	0	0	0	56.750	1021.50	1021.50	»	»
6	Engrais de potasse	13.50	1000	205.00	59.625	1073.25	868.25	—153.25	—135.25
	Phosphoguano	35.00	200						
7	Engrais de potasse	13.50	1000	215.00	58.500	1053.00	888.00	—183.50	—165.50
	Sulfate d'ammoniaque	40.00	200						
8	Engrais de potasse	13.50	1000	285.00	60.225	1084.05	799.05	—222.45	—204.45
	Sulfate d'ammoniaque	40.00	200						
	Phosphoguano	35.00	200						
9	Sulfate d'ammoniaque	40.00	200	80.00	57.500	1035.00	955.00	— 66.50	— 48.50
10	Phosphoguano	35.00	200	70.00	57.500	1035.00	965.00	— 56.50	— 38.50
11	Rien (Témoin)	0	0	0	55.700	1003.50	1003.50	»	»

(1) Il n'est pas dû évidemment à l'emploi des sels de potasse, puisque la parcelle n° 2, qui a reçu 2000 kilos à l'hectare au lieu de 1000, a donné 43,000 kilos de betteraves; elle aurait dû fournir moins que la parcelle n° 1, si l'engrais de potasse eût été nuisible. Il est possible que le voisinage d'une ligne d'arbres ait eu quelque influence sur la faiblesse du rendement; au reste, toutes les personnes qui ont fait sur le sol de nombreuses expériences ont été témoins d'irrégularités analogues à celles que montre la parcelle n° 1, et s'abstiennent d'en tirer aucune conclusion.

TABLEAU IV. — *Culture du blé d'automne.*
(Tous les nombres sont rapportés à l'hectare.)

Nos des expériences.	NATURE des engrais employés.	Prix des 100 kilos avec le transport.	Poids de l'engrais employé.	Valeur des engrais employés.	Volume du grain récolté.	Poids de la paille récoltée.	Valeur du grain récolté, 25 fr. l'hectolitre.	Valeur de la paille, 70 fr. les 1000 kil.	Valeur de la récolte, dépense d'engrais déduite.	Gain ou perte comparés aux carrés sans engrais. No 4.	No 11.	Poids de l'hectolitre de grain.
		fr.	kil.	fr.	hect.	kil.	fr.	fr.	fr.	fr.	fr.	kil.
1	Sulfate de potasse et de magnésie (H. Merle).	17.00	550	93.50	20.50	4250	512.50	297.50	716.50	+110.60	+ 48.00	68.50
2	Engrais de potasse.....	13.50	750	101.25	19.50	3400	487.50	238.00	624.25	+ 18.30	— 44.25	67.50
3	Engrais de potasse concentré............	23.50	300	70.50	16.50	3100	412.50	217.00	559.00	— 46.90	—109.50	70.00
4	Rien (Témoin)........	0	0	0	15.50	3120	387.50	218.40	605.90	»	»	65.00
5	Engrais Merle : $SO^3KO,SO^3MgO,6HO$....	17.00	550	163.50	26.50	4700	662.50	329.00	828.00	+221.10	+159.50	70.00
	Phosphoguano........	35.00	200									
6	Engrais de potasse....	13.50	750	171.25	32.00	5400	800.00	378.00	1006.75	+400.85	+338.25	67.50
	Phosphoguano........	35.00	200									
7	Engrais de potasse concentré............	23.50	300	140.50	27.50	5100	687.50	357.00	904.00	+298.10	+235.50	72.50
	Phosphoguano........	35.00	200									
8	Engrais Merle.........	17.00	275	46.75	25.50	4650	687.50	325.50	916.25	+310.85	+247.75	70.00
9	Engrais de potasse....	13.50	375	50.65	30.00	5200	750.00	364.00	963.30	+357.40	+294.80	71.00
10	Engrais de potasse concentré............	23.50	150	35.25	24.50	4750	612.50	332.50	910.00	+304.10	2 41.50	70.00
11	Rien (Témoin)........	0	0	0	17.50	3300	437.50	231.00	668.50	»	»	60.00
12	Dolomie de Beynes....	0.50	1000	5.00	19.00	3500	475.00	245.00	715.00	+109.10	+ 46.25	62.50

Tous les engrais artificiels ont amené des pertes sur la culture de la betterave, et dans quelques cas cette perte a été énorme; l'emploi de l'engrais de potasse n'a pas augmenté la récolte; le mélange des engrais azotés et des engrais alcalins, enfin l'engrais complet, augmentent la récolte, mais dans une faible proportion; les engrais azotés et les engrais phosphatés employés seuls ont donné les mêmes résultats. Ainsi dans le sol de la Pièce des Vingt-six arpents, les engrais artificiels n'ont donné aucun résultat avantageux, il y aurait eu avantage à ne pas les employer.

Les résultats sont tout différents sur la culture du froment; à une exception près, les engrais artificiels ont été avantageux; les sels de potasse ont presque toujours augmenté la récolte, et souvent d'une façon sensible; le mélange d'engrais de potasse et de phosphoguano a fait passer la récolte de 15,50 et de 17,50 qu'ont donnée les deux témoins, à 32 hectolitres à l'hectare, c'est-à-dire que *la récolte a été doublée*.

Il est remarquable que ces résultats concordent avec ceux qu'on a obtenus en 1866; les engrais de potasse avaient toujours été désavantageux sur les betteraves, en général peu rémunérateurs sur les pommes de terre, mais ils avaient au contraire augmenté la récolte du froment.

En résumé, si nous groupons ensemble les résultats de 1866 et ceux de 1867, nous reconnaîtrons que :

1° On a fait treize essais d'emploi des sels de potasse sur trois terres très-différentes, et pendant deux saisons, et dans *ces treize expériences l'emploi des sels de potasse a été désavantageux*;

2° On a fait encore treize essais d'emploi des sels de potasse sur la culture des pommes de terre, et *onze fois sur treize* on a été constitué en perte;

3° On a fait pendant les deux saisons 1866-1867, sur deux terres différentes, douze essais d'emploi des sels de potasse sur la culture du froment, et *dix fois sur douze* on a obtenu des bénéfices.

Si on se rappelle que les pommes de terre et les betteraves renferment dans leurs cendres des quantités notables de potasse, tandis que le froment n'est pas aussi riche en alcalis, on reconnaîtra *qu'il n'est pas possible de tirer de l'analyse des cendres d'une plante, l'indication de la nature des engrais qu'il convient de lui donner* (1).

(1) Nous avons formulé cette conclusion, qui ressort nettement de nos expériences, devant la Société chimique, dans la séance du vendredi 21 février, et le lendemain nous avons trouvé dans la *Revue des Cours scientifiques* (n° 12, 15° année, 22 février 1868) une confirmation bien précieuse pour nous, car elle

Cette conclusion est peu d'accord avec les idées généralement admises; mais elle ressort cependant non-seulement de mes expériences, mais aussi de celles de MM. Lawes et Gilbert, ainsi qu'on l'a vu par la note ci-jointe, et encore des expériences de M. Isidore Pierre sur le développement du blé, qui montrent qu'il n'y a pas intérêt à donner au froment des silicates, malgré l'abondance de la silice qu'on rencontre dans les cendres de cette céréale.

Il n'est pas impossible, au reste, d'interpréter ces résultats; nous avons reconnu (1) que les substances minérales peuvent se rencontrer dans les végétaux à plusieurs états différents; elles y sont parfois simplement déposées par l'évaporation de l'eau chargée d'acide carbonique qui y a circulé; c'est ainsi, par exemple, que les arbres renferment une proportion très-notable de carbonate de chaux; elles y sont combinées avec des principes immédiats, et ici encore il faut distinguer si le principe immédiat dont la matière minérale fait partie, est nécessaire au développement de la plante, on conçoit que l'abondance de cette matière minérale puisse favoriser la végétation de cette plante; je ne serais pas étonné, par exemple, que le phosphate de potasse fût nécessaire à la constitution ou aux migrations des matières azotées, qui se transportent des feuilles vers les graines, et que ce fût là la raison de la réussite des engrais de potasse sur le froment; mais si le principe immédiat est lui-même secondaire, s'il provient d'une oxydation, si c'est l'acide oxalique des betteraves ou l'acide citrique des pommes de terre, on conçoit que la base qui vient le saturer n'a par elle-même aucun intérêt.

Calciner une plante, analyser les cendres et affirmer *a priori* que tous les éléments de ces cendres présentent une importance égale, c'est évidemment conclure sans aucune preuve; c'est seulement par des essais directs de culture sur le sol qu'on pourra arriver à reconnaître celles de ces matières minérales qui ont une importance capitale.

L'accumulation de telle ou telle substance minérale dans la plante est due pour nous à un simple phénomène de diffusion; celle-ci sera

preuve que nous sommes arrivé aux mêmes conclusions que MM. Lawes et Gilbert : nous trouvons en effet, dans le discours prononcé par le général Sabine à la dernière séance publique de la Société Royale de Londres, une citation des deux célèbres agronomes ainsi conçue : « Il est surprenant de reconnaître que la tendance des recherches agricoles semble être de montrer la fausseté d'une science reposant sur l'analyse chimique de la composition d'une plante, pour se diriger dans le choix des matières qui doivent lui être données comme engrais... »

(1) Voyez *Annales des sciences naturelles*, 1868. — Botanique : *Recherches sur l'assimilation des substances minérales par les plantes.*

plus ou moins active suivant la combinaison que contractera la substance minérale avec un des éléments de la plante ; la production d'un acide déterminera ainsi l'absorption d'une base, mais cette base n'aura d'intérêt qu'autant que l'acide lui-même fera partie intégrante d'une des combinaisons nécessaires au développement de la plante elle-même.

Comme en 1866, on a analysé la récolte de 1867, on a notamment dosé le sucre dans les betteraves et la fécule dans les pommes de terre ; mais il a été impossible de constater que l'emploi des sels de potasse ait eu une influence marquée sur la production du sucre.

On a trouvé en effet que la moyenne des parcelles qui ont reçu les engrais minéraux est de 10,1, celle des témoins de 9,7, et je ne saurais affirmer que cette différence fût due à l'emploi de ces engrais alcalins, d'autant plus que l'an dernier, la moyenne des parcelles qui n'avaient pas reçu d'engrais chimiques était de 10,9 p. $^0/_0$ de sucre, tandis que la moyenne des parcelles amendées avec les sels de potasse n'était que de 10,2. Si on réunissait les expériences des deux années on trouverait que les parcelles qui n'ont pas reçu d'engrais de potasse donnent une richesse moyenne en sucre de 10,3, tandis que les betteraves amendées avec les engrais chimiques donnent 10,15. On conclura, je crois, aisément, que les sels de potasse n'ont pas d'influence sur la sécrétion du sucre.

Remarquons, en outre, qu'on avait toujours trouvé l'an dernier que les betteraves amendées avec les engrais alcalins renfermaient plus de cendres que les autres (0,8 au lieu de 0,6), et si on se rappelle que les sels augmentent singulièrement les difficultés d'extraction du sucre, on sera convaincu que l'adjonction de ces engrais ne présente pour la culture des betteraves, dans les circonstances où nous étions placés à Grignon, qu'un très-médiocre intérêt.

Il a été dit plus haut, qu'on avait cultivé en 1867 les pommes de terre Marjolin, précoces et sujettes à la maladie, afin de reconnaître si, comme l'affirment quelques agronomes allemands, il y avait quelque liaison entre la proportion de tubercules atteints de la maladie, et la quantité de potasse enfouie dans le sol ; on n'a rien constaté de semblable. Les pommes de terre malades ont toujours été en très-faibles quantités partout, et quand on a ouvert, en novembre 1867, les silos où les pommes de terre étaient déposées depuis plusieurs mois, on a constaté que la maladie n'avait fait de progrès dans aucun d'eux.

En résumé, les expériences de 1866-1867 font pressentir que les engrais de potasse augmentent la récolte du froment ; la série d'expé-

riences de 1868 installée sur le froment, l'orge et les féverolles, pourra-t-elle vérifier les résultats produits? Démontrera-t-elle encore que ces engrais ne présentent aucun avantage sur les betteraves? C'est ce que la récolte nous apprendra, et nous nous empresserons de transmettre aux lecteurs du *Bulletin* les résultats obtenus aussitôt que nous les aurons constatés.

Recherches sur la combustion de la houille, par M. A. SCHEURER-KESTNER.

Ces recherches ont pour but l'étude physico-chimique de la combustion de la houille sur un foyer de chaudière à vapeur.

Elles seront divisées en trois parties principales :

I. Étude de la composition des gaz provenant de la combustion de la houille.

II. Détermination de la chaleur de combustion de la houille; comparaison entre la composition élémentaire et la chaleur de combustion.

III. Calculs et données pratiques. Etude de la distribution du calorique dans le chauffage destiné à la production de la vapeur.

Les gaz analysés proviennent principalement de la houille de Ronchamp.

PREMIÈRE PARTIE.

Etude de la composition des gaz provenant de la combustion de la houille de Ronchamp.

Nous possédons déjà un certain nombre d'analyses des produits gazeux de la combustion de la houille; mais elles n'ont pas pu conduire à des résultats bien nets et à des conclusions décisives, parce que la prise des gaz a toujours été faite dans un temps tellement court que l'échantillon analysé ne représentait pas une moyenne.

Je me suis attaché, au contraire, à obtenir une prise d'essai représentant la moyenne des produits gazeux de quelques centaines de kilogrammes de houille.

Les appareils dont je me suis servi, se composent d'un aspirateur fonctionnant indéfiniment et faisant passer les gaz aspirés par un tube de petit diamètre.

Un gazomètre à mercure, de trois litres de capacité, puise une fraction du courant gazeux produit par l'aspirateur. On arrive de cette manière à avoir un échantillon gazeux de 2 à 3 litres, recueilli sur le mercure, et représentant comme composition un courant gazeux ayant duré plusieurs heures.

Dans mes expériences, l'aspirateur puisait environ la millième partie de la totalité des gaz passant dans la cheminée, et je recueillais dans le gazomètre à mercure 1/250 à 1/500 du volume gazeux aspiré.

Les gaz recueillis ont été analysés simultanément par la méthode d'Ebelmen et par celle de Bunsen.

L'acide carbonique, l'hydrogène, éléments des hydrocarbures, ont pu être dosés par la pesée. Pour l'oxygène et l'oxyde de carbone la méthode d'Ebelmen donne des résultats fautifs, attendu que l'on ignore la quantité d'oxygène qui a été employée à l'oxydation des hydrocarbures. Ces deux corps ont été dosés par la méthode des volumes, telle qu'elle est décrite dans l'ouvrage de M. Bunsen.

Un fait qui frappe dans l'examen de ces analyses, c'est la quantité d'hydrogène qui échappe à la combustion et la permanence de ce gaz dans tous les échantillons analysés.

La production de l'oxyde de carbone n'a pas pu être évitée complétement, même en faisant arriver sur le combustible un grand excès d'air. Il en est de même de la vapeur de carbone et des hydrocarbures.

La quantité des gaz combustibles augmente très-régulièrement à mesure que diminue l'admission de l'air sous la grille.

Dans la première série d'essais, le carbone de l'oxyde de carbone monte de 4,97 à 6,19 p. $^0/_0$ du carbone brûlé, tandis que l'excès d'air tombe de 54,35 à 13,42 p. $^0/_0$ des produits gazeux de la combustion.

Dans la seconde série d'essais, le carbone des gaz combustibles monte de 3,21 à 7,6 p. $^0/_0$ du carbone brûlé, tandis que l'excès d'air tombe de 51,42 à 25,09.

Dans la troisième série d'essais, le carbone des gaz combustibles monte de 0,9 à 18,8 p. $^0/_0$, tandis que l'excès d'air tombe de 53,78 à 8,66.

En résumé, en alimentant les grilles à combustion avec une quantité d'air qui ne dépasse pas 8 à 9 mètres cubes par kilogramme de houille, le carbone des gaz combustibles varie entre 6 et 18 p. $^0/_0$ du carbone brûlé; en employant au contraire 10 à 12 mètres cubes, le carbone perdu oscille entre 4 et 7 p. $^0/_0$ du carbone brûlé. Avec une aspiration puissante introduisant plus de 12 mètres cubes, les pertes ne sont plus que de 0,9 à 4 p. $^0/_0$ du carbone brûlé.

Les quantités d'hydrogène qui échappent à la combustion forment les 15 à 20 centièmes de l'hydrogène renfermé dans la houille.

Ces essais montrent aussi qu'il est avantageux, au point de vue de la diminution des gaz combustibles :

1° D'introduire des charges de houille de peu d'importance ;

2° De maintenir la houille en couches peu épaisses sur la grille.

Ces conclusions sont conformes, du reste, à ce qui avait été reconnu dans la pratique.

Première série d'expériences où l'oxyde de carbone seul a été dosé.

	I.	II.	III.
Azote	82,21	81,25	80,44
Acide carbonique	14,03	13,08	7,73
Oxygène	2,83	4,84	11,42
Oxyde de carbone	0,94	0,83	0,41
Air en excès	13,42	23,04	54,37
Carbone transformé en oxyde	6,19	5,85	4,97

Ces essais ont été faits avec une consommation de $0^{kil},450$ de houille par heure et par décimètre carré de grille.

Deuxième série d'expériences.

	I.	II.	III.
Azote	79,92	78,75	79,88
Acide carbonique	13,46	13,80	8,62
Oxygène	5,27	5,53	10,83
Vapeur de carbone	0,52	0,86	0,14
Hydrogène	1,08	1,06	0,53
Air en excès	25,09	26,32	51,42
Carbone des gaz combustibles, sur 100 de carbone brûlé	7,65	12,40	3,21
Hydrogène des gaz combustibles, calculé sur 100 d'hydrogène contenu dans la houille	21,7	20,7	17,7

1. Houille maintenue basse sur la grille.

2. Houille très-épaisse sur la grille.

3. Houille maintenue basse.

La nature des hydrocarbures que renferment les produits gazeux de la combustion de la houille, n'a pas été établie; mais j'y ai reconnu la présence de l'acétylène, suivant les prévisions de M. Berthelot qui a trouvé ce gaz dans le produit des combustions incomplètes.

Troisième série d'expériences.

	I.	II.	III.	IV.
Azote	80,38	80,60	80,66	81,52
Acide carbonique	14,87	14,16	14,63	13,34
Oxygène	1,41	2,18	2,80	3,77
Vapeur de carbone	1,15	0,98	0,49	0,46
Hydrogène	1,35	1,11	0,56	0,91
Oxyde de carbone	0,84	0,97	0,86	?
Air en excès	6,66	10,47	13,32	17,61
Carbone des gaz combustibles en centièmes du carbone brûlé	18,8	18,5	11,9	6,8
Hydrogène des gaz combustibles en centièmes de l'hydrogène brûlé	23,7	18,5	10,5	19,5

	V.	VI.	VII.	VIII.
Azote	80,23	80,34	79,76	79,86
Acide carbonique	13,43	12,89	10,87	8,23
Oxygène	4,42	5,53	8,99	11,35
Vapeur de carbone	0,32	0,28	0,19	0,04
Hydrogène	1,41	0,96	0,19	0,52
Oxyde de carbone	0,24	?	?	?
Air en excès	20,94	26,18	42,84	53,78
Carbone des gaz combustibles en centièmes du carbone brûlé	6,3	4,6	3,1	0,9
Hydrogène des gaz combustibles en centièmes de l'hydrogène brûlé	24,5	22,3	6,3	18,1

1. Charges de 7 kil. de houille toutes les 5 minutes.
2. — 14 — — 8 —
3. — 7 — — 4 —
4. — 7 — — 5 —
5. — 14 — — 10 —
6. — 7 — — 8 —
7. — 7 — — 2 —
8. — 6 — — 10 —

Théorie de la fumée et dosage du noir de fumée.

Les travaux de M. H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation, et ceux de M. Berthelot sur l'action de la chaleur sur les hydrocarbures, permettent d'expliquer le mode de formation de la fumée dans les foyers,

Supposons une grille couverte de combustible en ignition; au moment où l'on y projette de la houille, les hydrocarbures qu'elle renferme éprouvent l'action d'une haute température; il se produit même une distillation d'hydrocarbures. Ces vapeurs, arrivant au contact de l'air, s'allument et consomment l'oxygène qui les entoure. Si de nouvelles quantités d'air ne viennent pas renouveler l'oxygène, il se forme une veine gazeuze qui est emportée dans la cheminée d'appel à l'état dans lequel elle se trouvait au moment de quitter la grille, c'est-à-dire imparfaitement brûlée.

D'un autre côté, au moment où les hydrocarbures se dégagent, portés à une très-haute température, ils se comportent, suivant la remarque de M. Deville, comme un mélange de vapeur de carbone et d'hydrogène. S'il s'opère un refroidissement brusque, comme cela peut arriver par le contact avec les parois de la chaudière ou avec la maçonnerie, ou même par un courant d'air froid, le carbone se précipite à l'état de noir de fumée, et il reste de l'hydrogène libre ; il en résulte de l'hydrogène libre dans les produits de la combustion, ainsi que des hydrocarbures reformés par ce que M. Deville a appelé des recompositions partielles.

Enfin, l'hydrocarbure soumis à une haute température se décompose, suivant l'observation de M. Berthelot, en nouveaux hydrocarbures avec précipitation de charbon, ou, en d'autres termes, formation du noir de fumée; si l'air arrive en quantités suffisantes et suffisamment divisé, la combustion du tout peut avoir lieu; mais si l'air manque, le noir de fumée subsiste avec le nouvel hydrocarbure.

C'est donc toujours un manque d'air ou l'insuffisance de la division de celui-ci qui est la cause, sinon unique, du moins nécessaire, de la production du noir de fumée. Malgré la présence d'un excès d'air dans l'ensemble des produits de la combustion de la houille, il se forme de la fumée parce que l'air, insuffisamment divisé ou réparti dans la masse, manque dans certaines tranches ou veines gazeuses.

Il résulte de ces considérations théoriques, que pour éviter ou diminuer la fumée, il suffit de mélanger les gaz au moment où ils abandonnent la grille. C'est ce qui a été fait avec succès par MM. Brix et Hartig, ainsi que par M. Thierry, qui s'est servi à cet usage d'un jet de vapeur introduit près de l'autel.

L'expérience suivante vient à l'appui des considérations qui précèdent :

Lorsqu'on introduit dans le courant gazeux qui se dégage de la grille, un tuyau en métal, voici ce qu'on observe : lorsque le tuyau est main-

tenu froid par un courant d'eau froide intérieur, il se dépose sur la surface métallique froide une très-grande quantité de noir de fumée.

Si l'on supprime le courant d'eau froide en ayant soin de vider le tube, le noir de fumée qui s'y était déposé disparaît peu à peu, et la température du tube ayant atteint celle du milieu dans lequel il se trouve, il ne se forme aucun nouveau dépôt. Il suffit de faire rentrer l'eau froide pour qu'une nouvelle couche de noir de fumée s'y produise.

Pour doser le noir de fumée, je me suis servi d'un tube en verre garni d'amiante, au travers duquel j'ai fait passer une quantité mesurée de gaz brûlés; l'amiante retenait parfaitement les particules de carbone. Le tube a été ensuite porté au rouge, et balayé par un courant d'oxygène; et le poids du noir de fumée a été déterminé par celui de l'acide carbonique obtenu.

86 litres de gaz provenant d'une combustion faite avec 53 p. % d'air en excès, ont produit 0,070 d'acide carbonique.

57 litres de gaz provenant d'une combustion faite avec 6,7 p. % d'air en excès, ont produit 0,205 d'acide carbonique.

Ces deux expériences représentent des extrêmes :

Dans la première, la perte est de 0,48 de carbone sur 100 du carbone brûlé;

Dans la seconde, elle est de 1,27 de carbone sur 100 du carbone brûlé.

Il en résulte que les pertes dues à l'entraînement du carbone à l'état de noir de fumée sont très-minimes.

Analyse des produits gazeux de la combustion de la houille de Saarbruck, par MM. A. SCHEURER-KESTNER et C. MEUNIER, ingénieur des mines.

Nous avons employé pour la prise des gaz les appareils qui ont servi à l'un de nous (1) pour l'étude des produits gazeux de la combustion de Ronchamp.

Il résulte de nos expériences que la houille de Saarbruck produit, à conditions égales, plus de noir de fumée et de gaz combustibles que la houille de Ronchamp.

En effet, lorsque les gaz brûlés ne renferment que 16 à 20 p. % d'air en excès, la perte du carbone en gaz combustibles représente 10 à

(1) A. Scheurer-Kestner, *Recherches sur la combustion de la houille.*

16 centièmes du carbone brûlé, tandis que la houille de Ronchamp ne donne que 6 à 8 centièmes de perte.

Avec l'emploi de la houille de Saarbruck, cette perte ne paraît pas pouvoir être réduite au-dessous de 5 à 7 centièmes dans les conditions habituelles d'alimentation d'air, donnant de 30 à 35 p. % d'air en excès.

Pour l'hydrogène, c'est l'inverse qui a lieu; la perte de ce corps varie pour la houille de Saarbruck entre 4 et 12 centièmes de l'hydrogène total, tandis que pour la houille de Ronchamp elle oscille entre 10 et 20 centièmes.

Le dosage du noir de fumée a été fait sur les gaz provenant de la combustion de la houille d'Altenwald. Ces gaz renfermaient 29,3 p. % d'air en excès.

40 litres de gaz ont produit 0,0774 de carbone à l'état de noir de fumée; cette quantité correspond à 19 grammes de carbone par kilogramme de houille, soit 1,9 p. %.

En résumé, avec une alimentation d'air de 10 à 12 mètres cubes par kilogramme de houille, nous avons obtenu 5 à 7 centièmes de perte sur le carbone, par suite de la formation de gaz combustibles, et environ 2 p. % par suite de la formation de noir de fumée.

Dans une prochaine communication, nous ferons connaître la chaleur de combustion des différentes houilles essayées; cette détermination, que nous avons déjà faite sur un certain nombre d'échantillons de combustibles, nous permettra de calculer les pertes de calorique dues au dégagement des gaz combustibles, à la production du noir de fumée et au rayonnement de la maçonnerie dans les foyers des générateurs à vapeur. Nous nous attacherons aussi à la comparaison entre la chaleur de combustion et la composition élémentaire des houilles essayées.

	Houille de Friederichsthal.		Houilles de		
			Duttweiler.	Louisenthal.	Altenwald.
Azote	80,09	80,72	80,88	80,44	80,75
Ac. carbonique	13,75	11,30	12,88	11,91	13,80
Oxygène	4,59	7,43	5,00	6,67	3,38
Oxyde de carbone	?	?	0,41	0,65	0,60
Vapeur de carbone	0,71	0,29	0,30	0,18	0,92
Hydrogène	0,86	0,26	0,53	0,15	0,55
Air en excès	21,85	35,29	23,75	36,17	16,06
Carbone des gaz combustibles	10,1 p. %	5,1 p. %	5,6 p. %	7,5 p. %	17,6 p. %
Hydrog. des gaz combustibles	18,1 p. %	4,9 p. %	10,3 p. %	2,9 p. %	9,2 p. %

Ces essais ont été faits avec des combustions de $0^k,500$ de houille par heure et par décimètre carré de grille, sous un générateur de vapeur ayant 40 mètres carrés de surface de chauffe et 71 mètres carrés de réchauffeurs.

Sur l'identité du diméthyle et de l'hydrure d'éthylène, par M. Edme BOURGOIN.

Les chimistes qui préconisent les formules rationnelles fondées sur l'action du courant électrique admettent que l'acétate de potassium a pour formule

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2C^2H^3\\K\end{matrix}\right\} O^2 \ (1),$$

et que ce sel, sous l'influence du courant, donne du méthylure de méthyle,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}.$$

Mes recherches sur l'électrolyse des acides organiques, d'accord en cela avec celles de M. Schorlemmer, conduisent à cette conclusion que le diméthyle n'existe pas ; en d'autres termes, que ce gaz est identique avec l'hydrure d'éthylène.

Voici de nouvelles expériences à l'appui de cette manière de voir.

D'après la théorie de M. Kolbe, l'acide formique a pour formule

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2H'\\H\end{matrix}\right\} O^2,$$

l'hydrogène H' jouant le même rôle que le radical C^2H^3. S'il en est ainsi, cet hydrogène doit se comporter comme le méthyle, c'est-à-dire se doubler et se dégager au pôle positif ; or, dans l'électrolyse des formiates, il ne se dégage que de l'acide carbonique au pôle positif. Cette preuve pouvant ne pas paraître suffisante, j'ai varié l'expérience en soumettant à l'action du courant une solution modérément alcaline d'acétate et de formiate, faite à équivalents égaux, en vue d'obtenir la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2C^2H^3\\K\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}C^2O^2H'\\K\end{matrix}\right\} O^2 = \overbrace{2C^2O^4 + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H'\end{matrix}\right\}}^{\text{Pôle P.}} \ldots \overbrace{+ K^2}^{\text{Pôle N.}}.$$

Bien qu'opérant dans les conditions les plus favorables pour produire une oxydation normale des acides organiques, je n'ai pas obtenu trace de formène au pôle positif.

(1) $C=6$; $H=1$; $O=8$.

Voici, comme exemple, l'analyse du gaz dégagé après 48 heures d'action.

1°	Gaz	70	$C^2O^4 = 53$
	Après l'action KHO^2	17	
2°	Gaz (moins C^2O^4)	99	$O^2 = 79$
	Pyrogallate	20	
3°	Gaz (moins C^2O^4)	86	Diminution de Vol. = 25
	Après la combustion	61	
	Après la potasse	36	Acide carbonique formé = 25

Par l'acide pyrogallique, le résidu est absorbé sauf une division.

En discutant ces données, on reconnaît que le gaz, privé d'acide carbonique et d'oxygène, ne contient plus que de l'oxyde de carbone, de l'hydrure d'éthylène et de l'éthylène :

$$x = C^2O^2;\ y = C^4H^6;\ z = C^4H^4.$$

$$\left.\begin{array}{l} x + y + z = 16,5 \\ \frac{x}{2} + 2.5\,y + 2z = 25. \\ x + 2\,y + 2z = 25. \end{array}\right\} \text{d'où} \left\{\begin{array}{l} x = 8 \\ y = 8 \\ z = 0.5 \end{array}\right.$$

Il n'y a pas de formène, car si on cherche à introduire ce gaz dans le calcul, on trouve pour son expression une valeur négative, voisine de zéro.

Au surplus, l'expérience donne pour l'oxygène absorbé :

$$68,5 - 35 = 33,5.$$

En admettant la présence de l'oxyde de carbone, de l'éthylène et de l'hydrure d'éthylène, la théorie donne :

$$8 \times 3,5 + \frac{8}{2} + 0,5 \times 3 = 33,5.$$

Rien de plus facile que de mettre en évidence l'oxyde de carbone; quant à l'éthylène, on constate directement sa présence au moyen du brome :

Vol. gaz (débarrassé de C^2O^4)	134	$C^4H^4 = 4.$
Après l'action du brome	130	

Ces déterminations directes ne doivent pas être négligées. En effet, l'analyse eudiométrique ne donne, en général, des résultats certains qu'autant que l'on peut déterminer directement la nature des gaz qui font partie du mélange gazeux. Dans le cas présent, on remarquera qu'elle conduit à une conclusion rigoureuse, puisque les gaz qui font partie du mélange gazeux sont connus, et que toute la question est de savoir s'il existe en outre du gaz des marais; dans le sens affirmatif, les équations des gaz connus seront troublées, et ne pourront être réta-

blies qu'en introduisant dans le calcul l'équation du formène; dans le cas contraire, cette introduction devra donner pour le formène une valeur nulle ou négative et voisine de zéro. C'est à cette dernière conclusion que les analyses conduisent.

En résumé, quand on électrolyse un mélange d'acétate et de formiate, on obtient au pôle positif un gaz complexe, contenant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène, de l'hydrure d'éthylène et une petite quantité d'éthylène.

Sur la formation de l'acide campholique, par M. H. BAUBIGNY.

Après avoir rappelé l'action du sodium ou du potassium sur le camphre dissous dans un carbure, et l'obtention du camphre sodé, M. Malin ajoute (1) que si on continue de faire bouillir avec du sodium ou du potassium au lieu de supprimer l'action de la chaleur, la réaction entre dans une seconde phase ; que la liqueur brunit et s'épaissit au point qu'après environ 2 heures d'ébullition le mélange devient pâteux. Il arrête alors, et, soumettant la masse à un traitement qu'il indique, il annonce avoir obtenu de l'acide campholique, fait qu'il suppose dû à la réaction suivante :

$$C^{10}H^{16}O + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{15}\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}O\\K\end{matrix}\right\}O + C^{10}H^{14},$$

sans avoir pu cependant isoler le cymène. M. Malin employait 16 gr. de camphre dissous dans trois fois son poids d'hydrocarbure (steinöl) et le métal alcalin jusqu'à refus de dissolution.

Que M. Malin ait obtenu de l'acide campholique en faisant réagir d'une manière *quelconque* du potassium ou du sodium sur du camphre dissous dans un hydrocarbure (steinöl), je ne puis le nier ; mais ce que je puis affirmer, c'est que certainement alors le métal alcalin, sous l'influence de la chaleur, n'est pas le seul élément qui ait agi sur le camphre, et qu'un fait qui a dû déterminer la formation d'acide campholique a échappé à M. Malin ; car, après une série d'expériences que je viens de terminer, l'observation m'a prouvé qu'il est absolument impossible d'obtenir de l'acide campholique en maintenant plusieurs heures à l'ébullition une solution de camphre pur dans du toluène pur, cela en présence du sodium ou du potassium. M. Malin a donc été le jouet d'une erreur en posant la formule :

$$C^{10}H^{16}O + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{15}\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}O\\K\end{matrix}\right\}O + C^{10}H^{14}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 201.—Voir plus loin, p. 149.

C'est cette hypothèse même, me paraissant complétement inadmissible, qui jeta le doute dans mon esprit sur la possibilité de cette réaction. En effet, on sait qu'avant 300° la potasse ou la chaux potassée sont sans action sur le camphre ; je ne pouvais donc m'expliquer l'influence du composé

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{15} \\ K \end{matrix}\right\} O$$

sur le camphre (ce dernier étant relativement plus stable, à en juger par les nombreuses observations que j'ai faites) pour lui soustraire H^2O. Si l'un des deux corps eut dû se détruire, ce devait être évidemment le camphre sodé, peut-être alors comme le suppose M. Malin

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{15} \\ K \end{matrix}\right\} O = C^{10}H^{14} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Or ainsi on a du cymène, mais je ne m'expliquais pas pourquoi l'action de la potasse aurait alors eu lieu sur le camphre, puisque les liquides (steinöl) n'entrent guère en ébullition après 200°.

Ne pouvant m'expliquer le résultat de M. Malin, je repris son travail et fis deux séries d'expériences. Dans la première, je fis agir du potassium et du sodium sur du camphre pur et sec dissous dans du toluène pur et distillé sur du sodium. Je répétais l'opération deux fois pour chaque métal alcalin, en prenant les quantités indiquées par M. Malin et des quantités doubles. Après 3 heures d'ébullition aucune bouillie n'était apparue; le trouble survenant d'ordinaire lors de l'action pure et simple du sodium au bout de quelques instants, sans prolonger l'action de la chaleur, s'était seul produit. Vu la faible quantité de matière solide je ne pus rien filtrer, et j'évaporai rapidement le toluène au bain-marie; la masse solide restée, renfermant du camphre et du bornéol, fut traitée par l'eau bouillante, filtrée à froid, et dans chacune des solutions résultant des quatre opérations je ne pus obtenir qu'une quantité insignifiante d'un acide organique, tellement faible qu'on ne peut relater comme résultat une quantité qui certes ne s'élevait pas à 10 milligrammes dans chaque cas.

Cependant, pour être à l'abri de toute objection, M. Malin n'ayant pas indiqué le point d'ébullition de son hydrocarbure (steinöl), qui pouvait être plus élevé que celui du toluène, et la température d'ébullition pouvant influer dans le fait de réaction invoquée par lui,

$$C^{10}H^{16}O + \left.\begin{matrix} C^{10}H^{15} \\ K \end{matrix}\right\} O = C^{10}H^{14} + \left.\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ K \end{matrix}\right\} O,$$

je fis une seconde série d'expériences : dans des matras en verre

vert fort résistant j'introduisis 10 grammes de camphre avec de l'éther anhydre traité par le sodium en quantité plus que suffisante pour le dissoudre, et dans l'un 1 gramme, dans l'autre 2 grammes de sodium; fermés à la lampe, ils furent ainsi maintenus à 100° pendant 2 heures. L'action du sodium épuisée, les matras refroidis, la pointe fut brisée et munie d'un long tube en caoutchouc destiné à empêcher la rentrée de la vapeur d'eau provenant du bain dans lequel les matras furent placés et dont l'eau fut élevée progressivement jusqu'à 100° pour chasser l'éther. Cela fait, la pointe fut refermée et les matras furent plongés dans un bain d'huile (1) à 190° pendant trois heures.

La masse intérieure, devenue rougeâtre, étudiée, il me fut d'abord complétement impossible de constater la présence du cymène, et par l'action de l'eau la masse rougeâtre repassa peu à peu au blanc. Du camphre surnageait et l'eau était alcaline. Quant à l'acide campholique, il ne s'en était point formé, ou du moins la quantité que j'en pus déceler était si faible que vouloir annoncer un résultat serait *dérisoire*. La solution aqueuse concentrée donnait à peine un louche par l'acide chlorhydrique.

En présence de ces faits, il me semble donc impossible d'admettre la formation d'acide campholique par l'action pure et simple d'une chaleur même de 200° sur le camphre sodé; par conséquent, la seconde phase annoncée par M. Malin ne peut pas avoir lieu :

$$\text{Є}^{10}H^{16}\text{Θ} + \left.\begin{matrix}\text{Є}^{10}H^{15}\\K\end{matrix}\right\}\text{Θ} = \text{Є}^{10}H^{14} + \left.\begin{matrix}\text{Є}^{10}H^{17}\text{Θ}\\K\end{matrix}\right\}\text{Θ}.$$

Mes prévisions étaient donc justifiées.

Si M. Malin a obtenu de l'acide campholique, c'est donc qu'un fait d'un autre ordre est intervenu sans qu'il s'en soit aperçu.

De plus, comme je l'ai fait voir, ce n'est pas seulement du camphre sodé qui prendrait naissance, mais aussi du bornéol sodé et en quantité égale. Pourquoi alors raisonner sur

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{10}H^{15}\\K\end{matrix}\right\}\text{Θ}$$

seulement, et pas sur

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{10}H^{17}\\K\end{matrix}\right\}\text{Θ}$$

(1) Il est probable que l'hydrocarbure (steinöl) de M. Malin n'avait pas un point d'ébullition supérieur à 190°.

comme s'il n'existait pas ? Remarquons, en effet, que le seul fait d'une oxydation dans ce dernier cas par fixation de Θ pourrait donner :

$$\left.\begin{matrix} G^{10}H^{17}\Theta \\ K \end{matrix}\right\}\Theta.$$

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Isomorphisme du perchlorate de thallium avec ceux de potassium et d'ammonium, par M. E. ROSCOE (1).

On obtient aisément le perchlorate de thallium en dissolvant le thallium dans l'acide perchlorique ou en décomposant le perchlorate de baryum par le sulfate de thallium. Il cristallise de sa solution en cristaux rhomboïdaux incolores, transparents et brillants, non déliquescents. Il se dissout dans 10 parties d'eau à 15° et dans 3/5 de partie à 100°. Sa densité à 15°,5 est égale à 4,844. On peut le chauffer sans décomposition jusqu'à la température d'ébullition du mercure. Chauffé plus fort, il donne une masse noire et finalement un sublimé de chlorure de thallium. Ses cristaux appartiennent au prisme rhomboïdal droit avec les mêmes angles que ceux observés par Mitscherlich pour les perchlorates de potassium et d'ammonium. Il est anhydre et a pour formule $TlClO^4$.

Préparation du permanganate de potasse, par M. G. STAEDELER (2).

Lorsqu'on transforme par l'ébullition le manganate de potasse en permanganate, le tiers du manganèse est perdu :

$$3MnK^2\Theta^4 + 3H^2\Theta = 4KHO + MnH^2\Theta^3 + 2MnK\Theta^4.$$

Si l'on fait intervenir le chlore, la transformation se fait sans perte : $MnK^2O^4 + Cl = KCl + MnK\Theta^4$. On arrose de son poids d'eau le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 127. Octobre 1867.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 107 (1868), n° 2.

manganate préparé suivant la méthode ordinaire, et l'on chauffe pour ramollir la masse, après quoi on ajoute une nouvelle quantité d'eau et l'on y fait passer un courant de chlore, en agitant constamment, jusqu'à ce que la couleur de la solution soit devenue rouge; on étend alors de 4 parties d'eau, on décante et on filtre sur du verre, puis on évapore à feu nu jusqu'au 1/5; par le refroidissement, le permanganate cristallise.

Des hydrates stanniques, par M. MUSCULUS (1).

1° Lorsqu'on verse un léger excès d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide dans une solution de stannate de potasse, il se produit un précipité blanc, gélatineux, qui, après avoir été lavé sur un filtre et séché entre des doubles de papier, est soluble dans les acides concentrés et dans une solution de potasse au dixième. Ce premier hydrate est l'acide stannique découvert par M. Fremy. Traité par une grande quantité de potasse caustique solide, il fournit un précipité cristallin.

2° Cet hydrate, conservé sous l'eau, se modifie rapidement : au bout d'un jour, au maximum, il est devenu insoluble dans l'acide azotique concentré, tout en gardant sa solubilité dans l'acide chlorhydrique et dans la solution de potasse. Le précipité qu'il forme avec un excès de potasse solide n'est pas cristallin.

3° Après quelques jours, l'hydrate gélatineux devient insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré comme dans l'acide azotique, et il ne se dissout plus que partiellement dans la solution de potasse au dixième. Une petite quantité de potasse caustique suffit pour produire un précipité abondant.

4° En continuant à conserver cet hydrate, les propriétés de l'acide métastannique commencent à se manifester. Ce dernier acide se distingue des hydrates précédents en ce qu'il est insoluble dans les acides concentrés en présence des chlorures alcalins et même dans l'acide chlorhydrique dilué.

La chaleur active les transformations précédentes; à 50 ou 60° elles se réalisent en quelques heures.

Pour analyser ces hydrates, l'auteur a employé le procédé donné par M. Fremy, qui consiste à les dissoudre dans la potasse et à ajouter de la potasse solide, jusqu'à ce qu'il se forme un abondant précipité. Ce dépôt est étendu sur de la terre poreuse qui absorbe l'eau et l'excès d'alcali. Le résidu est alors dissous dans l'eau, et saturé par une solu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. XIII, p. 95 (1868).

tion titrée d'acide sulfurique, ce qui fait connaître la quantité de potasse combinée. On recueille ensuite l'hydrate sur un filtre, et on le pèse après lavage et dessiccation au bain-marie.

L'auteur déduit de ses analyses que, entre l'acide stannique SnO^2HO et l'acide métastannique $Sn^5O^{10}HO,4HO$, il existe deux hydrates dont nous venons de faire connaître la préparation et les propriétés distinctives, et dont les formules seraient :

$$Sn^2O^4HO,HO,$$

et

$$Sn^3O^6HO,2HO.$$

Mais on doit faire remarquer que, comme ces sels ne cristallisent pas, il est difficile de les obtenir dans un état de pureté suffisant pour doser l'eau dont l'équivalent est très-petit par rapport à ceux de la potasse et de l'acide stannique.

L'auteur en conclut que, conformément aux opinions émises par M. Wurtz, dans ses leçons de philosophie chimique, il y a une grande analogie entre les hydrates stanniques et les hydrates siliciques; et il formule ainsi les composés de l'étain :

$$\left.\begin{matrix}Sn\\H^4\end{matrix}\right\}O^4, \quad \left.\begin{matrix}Sn^2\\H^8\end{matrix}\right\}O^8, \quad \left.\begin{matrix}Sn^3\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{12}, \quad \left.\begin{matrix}Sn^5\\H^{20}\end{matrix}\right\}O^{20}.$$

A cette série s'ajoutent encore deux autres hydrates :

$$\left.\begin{matrix}Sn^6\\H^{24}\end{matrix}\right\}O^{24} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}Sn^7\\H^{28}\end{matrix}\right\}O^{28}.$$

Le premier a été trouvé par MM. Schiff et Tschermak en combinaison avec le protoxyde d'étain, et le second a été obtenu par MM. Weber et Rosé en versant de la potasse caustique dans une solution chlorhydrique d'acide métastannique jusqu'à dissolution du précipité, puis en ajoutant de l'alcool; le stannate de potasse qui se précipite dans ces conditions a pour formule :

$$KO,Sn^7O^{14},3HO.$$

Lorsqu'au lieu de faire agir sur l'acide métastannique de la potasse en fusion qui le ramène à l'état d'acide stannique ordinaire, on emploie une solution concentrée et bouillante de ce réactif, on obtient les stannates intermédiaires.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant agit de la même manière. En faisant bouillir de l'acide métastannique avec cet acide pendant une demi-heure, il se produit, comme on sait, une combinaison qui se dissout dans l'eau, dont elle est précipitée de nouveau par un excès d'acide; mais le liquide surnageant renferme d'autres corps. Si

l'on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation, il se forme un nouveau précipité qui ne renferme plus d'acide métastannique, mais l'hydrate $Sn^3O^6 3HO$. En décantant et en évaporant, il reste une masse cristalline, très-déliquescente, dont une partie seulement se dissout dans l'éther, et l'hydrate qu'on en retire est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique au maximum de concentration, mais il ne se dissout pas entièrement dans l'acide azotique concentré; il contient donc l'hydrate $Sn^2O^4,2HO$.

Les sels formés par ces acides n'offrent aucune stabilité, et pour faire entrer ces hydrates en combinaison, on est obligé de les mettre en contact avec les bases les plus puissantes.

Les composés chlorhydriques ont encore moins de stabilité. Tous perdent une partie de leur acide dans l'air, même le bichlorure d'étain.

Sur l'oxyde ferrique et ses hydrates, par M. F. MUCK (1).

Les hydrates ferriques ne s'obtiennent que difficilement avec une composition constante; on en obtient de composition variable, et doués de propriétés particulières, soit par précipitation, soit par oxydation de l'hydrate ou du carbonate ferreux. C'est ce qu'ont déjà fait voir Péan de Saint-Gilles, Davies et d'autres. On obtient l'hydrate Fe^2O^3HO en traitant par le chlorate de potasse le carbonate ferreux récemment précipité, mais il est difficile d'obtenir une oxydation complète; il faut y ajouter d'un coup tout le chlorate. Ceux que l'on prépare par précipitation directe donnent, par la dessiccation, des fragments durs et cassants, qui présentent un phénomène d'incandescence quand on les calcine; ceux obtenus par l'autre voie ne présentent pas ce phénomène, et sont pulvérulents par la dessiccation.

Pour préparer l'hydrate ferrique, l'auteur remplace le chlorate par l'hypochlorite de potasse et précipite une solution bouillante de sulfate ferreux (4 équivalents), par une solution de carbonate de soude (4 équivalents), et d'hypochlorite (1 équivalent) l'oxydation est immédiate; à une température inférieure, elle exige plusieurs heures; l'hydrate qui se précipite est pulvérulent et facile à laver; après avoir été séché à 100°, le précipité formé à l'ébullition renfermait $Fe^2O^3.HO$, tandis que précipité à froid il correspond à la formule $Fe^2O^3.2HO$; à des températures intermédiaires on obtient des hydrates intermédiaires ou des mélanges de ces deux hydrates. Les hydrates formés à ces diffé-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 41.

[redacted]

rentes températures présentent le même aspect, mais il n'en est pas de même des oxydes qui résultent de leur calcination; pour ceux-ci, l'intensité de couleur, la dureté et l'éclat sont d'autant diminués que la température à laquelle s'est formé l'hydrate était plus basse. Comme tous les hydrates ferriques *pulvérulents*, ceux-ci ne présentent pas le phénomène d'incandescence lorsqu'on les calcine, mais ceux qui se sont formés à 100°, ou peu au-dessous, présentent des phénomènes particuliers de coloration; au rouge sombre, ils donnent un oxyde rouge-brun qui, à une température un peu plus élevée, devient rouge brique pâle, puis jaune d'ocre clair, et enfin, au blanc, rouge-violet. L'oxyde le moins dur est celui qui est jaune, mais il est aussi dense que les autres (5,19 à 5,21).

On n'obtient pas de semblables hydrates par voie humide avec les sels ferriques; mais si l'on ajoute du sulfate ferrique basique à de la potasse en fusion, il se forme un hydrate pulvérulent léger qui renferme $3Fe^2O^3,5HO$, et qui donne un oxyde jaune par la calcination. Si l'on prolonge l'action de la potasse, l'hydrate se modifie quelque peu et ne donne plus d'oxyde jaune.

Sur quelques ferrocyanures et ferricyanures, par M. F. REINDEL (1).

Dans le but de préparer le ferrocyanure $\left.\begin{matrix}Na^3\\K\end{matrix}\right\}Cfy$, l'auteur dut préparer de grandes quantités de ferricyanure de sodium Na^3Cfy. Pour éviter l'emploi du chlore qui décompose toujours une partie du ferrocyanure, il tenta de le préparer par double décomposition à l'aide du ferrocyanure de cuivre Cu^3Cfy et du sulfure de sodium; mais la réaction eut lieu suivant l'équation :

$$Cu^3Cfy + 4NaS = Na^4Cfy + 3CuS + S.$$

C'est cette réaction qui a fourni à l'auteur le moyen de préparer des ferrocyanures doubles, tels que $\left.\begin{matrix}K^3\\(AzH^4)\end{matrix}\right\}Cfy$; il ajoute de l'ammoniaque ou de la soude à une solution de ferrocyanure de potassium et y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré :

$$K^3Cfy + AzH^3 + HS = K^3(AzH^4)Cfy + S;$$

l'ammoniaque *seule* produit à la longue le même effet. Le composé K^3NaCfy s'obtient de même. L'auteur a ensuite cherché à faire agir

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 43 (1867), n° 17.

des sels de soude sur d'autres ferrocyanures, mais sans résultat; Ag^3Cfy seulement est décomposé par les chlorure, bromure et iodure de sodium; ce dernier réagit d'une manière très-remarquable, suivant l'équation :

$$K^3Cfy + NaI = K^3NaCfy + I.$$

Il arriva à de meilleurs résultats par voie de cristallisation. Une molécule de ferricyanure de potassium et trois molécules d'azotate de soude furent dissous dans de l'eau et soumis à cristallisation; il se déposa d'abord des cristaux de salpêtre, puis de beaux cristaux KNa^2Cfy. C'est la réaction observée par M. Schaller entre K^3Cfy et AzH^4SO^4. Un excès de nitrate de soude n'enlève pas plus de potassium; il faut pour cela employer le tartrate acide de soude; on obtient ainsi de fines aiguilles de sel Na^3Cfy.

Le ferrocyanure de potassium est décomposé entièrement par l'azotate de soude, mais les sels résultant de la double décomposition ne se laissent pas séparer par cristallisation. Le tartrate acide de soude le transforme en K^2Na^2Cfy.

Sur le bleu de Prusse, par M. F. REINDEL (1).

L'auteur admet dans tous les cyanures doubles de fer le radical $Fe^2Cy^6 = Cfy$ pouvant s'unir à 4 atomes de métal, et plus rarement à 3 atomes; ce dernier cas se produit par l'action du chlore, de l'ozone, de combinaisons renfermant de l'oxygène *mobile*, comme les sesquichlorures, etc., sur les combinaisons tétramétalliques. Si donc on fait agir du chlorure ferrique sur le cyanure jaune K^4Cfy, la réaction se fait très-probablement suivant l'équation :

$$K^4Cfy + Fe^2Cl^3 = KFe^2Cfy + 3KCl.$$

En faisant agir en présence d'alcool 32gr276 de cyanure jaune sur du chlorure ferrique obtenu avec 4gr284 de fer pur, l'auteur a obtenu 22gr7 d'un précipité bleu renfermant une quantité de fer s'accordant avec la formule KFe^2Cfy. Ce précipité était soluble dans l'eau, sans action sur le chlorure ferrique, tandis que le cyanure jaune sépare de sa solution un ferrocyanure K^2Fe^2Cfy, en même temps que du ferricyanure K^3Cfy reste dissous :

$$KFe^2Cfy + K^4Cfy = K^3Cfy + K^2Fe^2Cfy.$$

L'ammoniaque précipite de l'oxyde ferrique de la solution de ce bleu

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 38 et 255 (1867), nos 17 et 20.

de Prusse, et il reste du ferrocyanure $K^3(AzH^4)Cfy$ en dissolution. Cette précipitation ne pourrait se produire avec la combinaison Fe^3Cfy ou Fe^4Cfy, car il se produirait alors de l'oxyde Fe^3O^4 ou FeO.

Les sels ferreux donnent dans la solution bleue un précipité de bleu de Turnbull :

$$KFe^2Cfy + FeCl = Fe^3Cfy + KCl.$$

Avec les autres sels métalliques, on obtient Fe^3Cfy et le ferrocyanure métallique correspondant :

$$3CuOSO^3 + 3KFe^2Cfy = Cu^3Cfy + 2Fe^3Cfy + 3KOSO^3.$$

Il résulte de là qu'on obtient le plus facilement un précipité complet avec le cyanure jaune, en employant un mélange de Fe^2Cl^3 et de FeCl :

$$K^4Cfy + Fe^2Cl^3 + FeCl = 4KCl + Fe^3Cfy,$$

et la plupart des recettes indiquées pour la préparation du bleu de Prusse répondent à cette équation. Le composé KFe^2Cfy qui vient d'être décrit est identique avec la combinaison obtenue par M. Williamson par l'action de l'acide nitrique sur K^3Fe^2Cfy.

Le bleu de Prusse soluble est hydraté, il renferme

$$KFe^2Cfy + 8HO \text{ (19 p. \% d'eau)};$$

à 110° il perd toute son eau, en prenant un éclat pourpré et en cessant d'être soluble dans l'eau.

Sur la production d'acide cyanhydrique par le ferrocyanure de potassium et l'acide sulfurique, par M. F. REINDEL (1).

L'auteur ayant remarqué qu'il ne se forme pas d'acide ferricyanhydrique H^3Cfy par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure rouge, mais un composé renfermant de l'hydrogène et du potassium H^2KCfy, et partant de l'idée que les ferrocyanures sont décomposés de même par les acides, représente la formation de l'acide cyanhydrique par le ferrocyanure de potassium et l'acide sulfurique par les deux équations :

$$K^4Cfy + 3HO,SO^3 = \left.\begin{matrix}K\\H^3\end{matrix}\right\}Cfy + 3KO,SO^3$$

et

$$2\left.\begin{matrix}K\\H^3\end{matrix}\right\}Cfy = \left.\begin{matrix}K^2\\Fe^2\end{matrix}\right\}Cfy + 6HCy.$$

L'auteur trouve un appui à sa manière de voir dans cette circons-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 207 (1867), n° 20.

tance que, dans un grand nombre de métamorphoses, le ferricyanure et le ferrocyanure, K^3Cfy et K^4Cfy, retiennent énergiquement un atome de potassium. Ainsi il est difficile d'obtenir les précipités de ferrocyanures de cuivre et de zinc exempts de potassium; celui-ci n'est complétement enlevé que par une action prolongée de sulfate de cuivre ou de sulfate de zinc avec le précipité.

L'auteur représente l'action du chlorure ferreux sur le ferrocyanure de potassium par l'équation :

$$3FeCl + K^4Cfy = 3KCl + \left.\begin{matrix}Fe^3\\K\end{matrix}\right\}Cfy.$$

Faits pour servir à l'histoire des nitroprussiates, par MM. W. WEITH (1).

Pour doser le cyanogène contenu dans le nitroprussiate de sodium, on peut le décomposer par de la soude; on fait agir celle-ci jusqu'à ce que la coloration jaune d'or qui se produit ait de nouveau disparu, on filtre l'oxyde de fer qui s'est déposé et on le pèse. On précipite ensuite dans la liqueur alcaline filtrée le ferrocyanure de sodium à l'état de ferrocyanure d'argent, qu'on pèse après l'avoir lavé à l'acide nitrique et à l'eau, et l'avoir séché à 100°. L'azote qui ne se trouve pas dans le nitroprussiate à l'état de cyanogène existe dans la liqueur à l'état d'azotate de soude, où on peut le doser par les méthodes ordinaires. Le ferrocyanure d'argent n'étant décomposé complétement ni par la potasse, ni par l'oxyde de mercure, on ne peut pas y doser le cyanogène par la méthode de H. Rose.

Action de l'hydrogène sur le nitroprussiate de sodium. — L'amalgame de sodium agit sur la solution aqueuse du nitroprussiate de sodium, en la colorant d'abord plus fortement, mais en produisant ensuite un dépôt d'oxyde de fer et une liqueur d'un jaune d'or; il n'y a pas de dégagement de gaz. La réaction est terminée lorsqu'une portion de la liqueur chauffée avec de la potasse, puis additionnée d'acide sulfurique, ne colore pas le sulfure de carbone en présence d'iodure de potassium. La liqueur filtrée donne avec l'alcool un précipité cristallin qui, par la potasse bouillante, se décompose en oxyde de fer, ammoniaque et ferrocyanure.

Action du brome. — Le nitroprussiate de sodium chauffé en tubes scellés avec du brome à 120-140°, se décompose complétement : le liquide contenu dans le tube ne renferme que du bromure de sodium

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 104.

et du bromure ferreux; quant au dépôt solide, il se décompose par la soude en oxyde de fer et nitroprussiate.

Electrolyse du nitroprussiate de sodium. — L'action du courant varie avec la concentration de la liqueur. Dans une solution étendue il n'y a pas d'abord dégagement de gaz au pôle négatif; il ne s'y produit de l'ammoniaque qu'après une longue action et après qu'on a enlevé le nitroprussiate de fer formé. Au pôle positif, il se dépose d'abord du bleu de Prusse, avec dégagement d'azote et d'oxygène, et, un peu plus tard, de l'oxyde d'azote. Avec une solution concentrée, il se produit immédiatement de l'ammoniaque au pôle négatif et du bioxyde d'azote au pôle positif.

L'auteur conclut d'une partie de ses expériences que la plus grande partie du fer contenu dans les nitroprussiates y est à l'état d'oxyde ferreux. La présence de l'oxyde ferrique est mise en évidence par l'action de l'amalgame de sodium. L'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique y sont dans le rapport de 1 : 5.

CHIMIE ORGANIQUE.

Réduction de l'acide carbonique à l'état d'acide oxalique, par M. E. DRECHSEL (1).

Cette réduction réussit de la manière suivante. Dans un ballon de 200 centimètres cubes on introduit 10 à 15 grammes de sodium bien propre, mélangé de sable quartzeux très-sec, on chauffe au bain de sable en faisant passer sur le sodium un courant de gaz carbonique bien sec. Quand le sodium est fondu, on le mélange bien au sable, de manière à obtenir une bouillie à aspect métallique. Vers 350° le sodium devient rouge pourpre; on remue alors vivement jusqu'à ce que la masse foncée soit devenue pulvérulente. Il faut avoir soin de ne pas trop chauffer pour éviter la combustion de la masse. On laisse ensuite le mélange exposé à l'air pour oxyder le reste du sodium; puis on épuise à l'eau, on acidule d'acide acétique et on précipite par le chlorure de calcium. En opérant sur 60 grammes de sodium, l'auteur a ainsi obtenu 6 grammes d'oxalate de calcium dont il a constaté la

(1) *Zeitschrift für Chemie* nouv. sér., t. IV, p. 120.

nature. On peut remplacer le sodium par de l'amalgame de potassium. La réaction a lieu sans doute en deux phases :

$$1^\circ\ Na^2 + C^2O^4 = Na(C^2O^2)(O^2Na)$$

Sodioformiate de sodium.

$$2^\circ\ Na(C^2O^2)O^2Na + C^2O^4 = \left(\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2O^2 \end{matrix}\right)\begin{matrix} O^2Na \\ O^2Na \end{matrix}$$

Oxalate.

Nouvelle synthèse de l'acide acéturique, par M. N. JAZUKOWITSCH (1).

L'acide acéturique $C^4H^7AzO^3$ a été obtenu par MM. Kraut et Hartmann (2) par l'action du chlorure d'acétyle sur le glycocolle argentique. L'auteur a pensé que le même acide se formerait, à la manière de l'acide hippurique (3), par l'action de l'acide chloracétique sur l'acétamide :

$$C^2H^3ClO^2 + C^2H^3O,AzH^2 = C^2H^3O,AzH(C^2H^3O^2) + HCl.$$

L'acide chlorhydrique formé pouvant altérer la réaction, l'auteur a employé un excès d'acétamide; dans ce cas, il se forme en effet du sel ammoniac. 10 grammes d'acide chloracétique furent chauffés à 150° avec 16 à 17 grammes d'acétamide; il se forma un liquide foncé qui laissa déposer par le refroidissement des cubes de sel ammoniac; les eaux mères de ces cristaux se mélangent à l'eau et à l'alcool, mais additionnées de 4 volumes d'éther, elles laissent déposer une huile qui se décompose par la distillation, et que l'acide chlorhydrique transforme en sel ammoniac et acide acétique. La solution aqueuse de cette huile fut saturée par de la craie et fournit ensuite, par l'évaporation, un sel semblable au glycolate de calcium; mais évaporée à sec, la liqueur laisse un sel visqueux qui se concrète peu à peu; ce sel renfermait $(C^4H^6AzO^3)^2Ca$, sans eau de cristallisation.

Pour retirer l'acide acéturique de ce sel, on le décompose par l'acide oxalique et l'on évapore la solution.

L'éther qu'on avait employé pour traiter le produit brut paraissait renfermer de la diacétamide et de l'acétamide.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 79.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 264 (1865).

(3) *Idem*, t. VIII, p. 361.

Sur la transformation de la monochlorhydrine en glycol propylique et en acide lactique, et de la dichlorhydrine en alcool isopropylique et en acétone, par M. H. L. BUFF (1).

L'auteur a transformé la monochlorhydrine en propylglycol, au moyen de l'amalgame de sodium ; de là il déduit la formule

$$CH^2Cl - CHOH - CH^2OH$$

pour la monochlorhydrine. Ce propylglycol, oxydé par le noir de platine, a donné l'acide lactique ordinaire. Nous ferons remarquer que M. Lourenço a déjà fait la même expérience en 1861 (2).

La dichlorhydrine, en solution dans l'éther aqueux exempt d'alcool, traitée par l'amalgame de sodium, se transforme en alcool isopropylique. Ce dernier, soumis à l'action de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, a fourni de l'acétone. A cause de cette réaction, l'auteur assigne la constitution suivante à la dichlorhydrine :

$$CH^2Cl — CHOH — CH^2Cl.$$

Note sur la préparation du diglycolate de chaux, par M. W. HEINTZ (3).

On parvient à extraire relativement plus de diglycolate que de glycolate de calcium des résidus de la préparation du monochloracétate d'éthyle. Ce fait est dû à la présence de la grande quantité de chlorure de calcium qui enlève de l'eau à l'acide glycolique et produit de l'acide diglycolique. La séparation du diglycolate de chaux du chlorure de calcium s'opère facilement au moyen de l'alcool absolu, et comme le diglycolate ne se dissout pas plus dans l'eau à 60° que dans l'eau froide, on met à profit cette propriété pour le séparer du glycolate.

L'auteur, tenant compte de ces circonstances, indique le moyen suivant de préparer l'acide diglycolique : On fait bouillir pendant dix heures 1 partie d'acide monochloracétique avec 3 parties environ de chlorure de calcium, 10 parties d'eau, ainsi qu'une certaine quantité de chaux hydratée, dans un matras muni d'un appareil à reflux ; on filtre rapidement après avoir étendu avec de l'eau bouillante, on précipite la chaux en excès par l'acide carbonique et on évapore à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl., t. v, p. 247 (1867) ; et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. iv, p. 124 (1868).

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. iii, p. 337.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxliv, p. 91. [Nouv. sér., t. lxviii.] Octobre 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. iv, p. 29.

consistance sirupeuse. On ajoute le triple environ d'alcool ordinaire qui sépare la majeure partie des sels calcaires insolubles du chlorure de calcium, on filtre, on lave avec de l'alcool et l'on exprime. Le liquide séparé du précipité est soumis à une nouvelle évaporation pour chasser l'alcool et l'eau, le résidu est porté à l'ébullition avec de l'alcool absolu, et le liquide obtenu est additionné d'alcool absolu jusqu'à ce qu'il ne se trouble plus. Après le refroidissement, on sépare le précipité, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on exprime. La liqueur ne renferme que peu d'acide glycolique et point d'acide diglycolique. Les sels calcaires dissous dans l'eau bouillante sont séparés par la cristallisation fractionnée. Dès qu'à côté des prismes transparents de diglycolate de calcium apparaissent les aiguilles fines microscopiques du glycolate de calcium beaucoup plus soluble, on fait dissoudre ces dernières par l'addition d'un peu d'eau chaude ou on les sépare par lévigation. Enfin on purifie les sels en les faisant recristalliser.

$10^{gr},5$ d'acide monochloracétique ont fourni un peu plus de 8 grammes de diglycolate et presque 5 grammes de glycolate de calcium. Si tout l'acide monochloracétique eût été transformé en diglycolate, on aurait eu $15^{gr},5$.

Lorsqu'on fait chauffer à 200° de l'acide monochloracétique avec du marbre calciné, en excès, on n'obtient que du glycolate de calcium.

Sur l'action du carbonate de soude sec sur l'éther monochloracétique, sur l'éther diglycolique et la diamide diglycolique, par M. W. HEINTZ (1).

Lorsqu'on fait bouillir l'éther monochloracétique avec du carbonate de soude sec, pendant 12 heures, entre 180 et 200°, il se produit de l'anhydride carbonique, des glycolate et diglycolate de sodium, ainsi qu'un mélange bouillant de 235 à 240° renfermant beaucoup d'éther diglycolique et peu d'éther glycolique.

On prépare *le diglycolate d'éthyle* en faisant agir de l'iodure d'éthyle sur le diglycolate d'argent; on obtient ce dernier en précipitant une solution concentrée bouillante de diglycolate de calcium par une solution concentrée d'azotate d'argent. On chauffe le sel d'argent obtenu avec un léger excès d'iodure d'éthyle et d'éther anhydre, pendant quelques heures, en tube scellé au bain-marie; on sépare l'iodure d'argent et on lave avec de l'éther; on dessèche par le chlorure de cal-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 95. [Nouv. sér., t. LXVIII.] Octobre 1867; et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 9.

cium, on chasse l'éther et l'iodure d'éthyle, et on chauffe pendant quelque temps le résidu au bain-marie en y faisant passer un courant d'air sec; en soumettant à la distillation, on obtient l'éther diglycolique, $C^8H^{14}O^5$. Ce composé est un liquide incolore, assez mobile, bouillant à 240°, d'une saveur faiblement sucrée, un peu brûlante, et d'une odeur caractérisée; il tombe au fond de l'eau; il se dissout dans l'eau bouillante en la rendant acide. Les alcalis et les terres alcalines le décomposent avec formation de diglycolates.

L'ammoniaque alcoolique le transforme en *diamide diglycolique*,

$$C^4H^8Az^2O^3.$$

On ajoute à l'éther diglycolique non distillé le double de son volume d'alcool absolu saturé d'ammoniaque; après quelque temps le liquide se trouble et il se dépose une masse de petits cristaux incolores, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on fait cristalliser dans de l'eau bouillante. Une ébullition prolongée décompose la diamide; à 115° il se dégage de l'ammoniaque.

Les cristaux sont des prismes rhombiques, avec un angle de 81° environ. Les cristaux sont basés, et l'angle aigu de la base porte deux modifications dont l'une fait avec sa symétrique un angle de 64° et l'autre un angle de 86° (par-dessus la base). Les surfaces du prisme ne sont généralement pas nettes.

Ces cristaux sont assez durs et peuvent être pulvérisés; ils n'ont pas d'odeur, ont une saveur faible, et sont plus solubles dans l'eau à chaud qu'à froid. Une solution alcoolique bouillante les laisse déposer par le refroidissement.

Lorsqu'on chauffe la diamide, elle fond en un liquide limpide qui par le refroidissement cristallise; à une température plus élevée elle se colore légèrement en brun, commence à bouillir et dégage de l'ammoniaque; en même temps de la diglycolimide se sublime; on sait que ce même corps se forme pendant la distillation du diglycolate d'ammonium. Les alcalis caustiques dissolvent la diamide, mais la décomposent bientôt en produisant de l'acide diglycolique.

Une solution aqueuse étendue de diamide soumise à l'ébullition fournit du diglycolate d'ammoniaque. Ce même acide a déjà été préparé par l'auteur en faisant agir de l'hydrate de baryte sur la diglycolimide (1).

La diglycoldiamide forme avec l'acide chlorhydrique un composé

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 143 (1864).

peu stable; il suffit de peu d'acide chlorhydrique froid pour dissoudre la diamide; la solution ne donne pas de précipité avec le perchlorure de platine. Dans une atmosphère desséchée, cette combinaison se décompose, et il se produit de l'acide diglycolique et de l'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à la solution chlorhydrique de la diamide, il se dépose des prismes rhomboïdaux obliques, microscopiques, qui sont sans doute une combinaison de diglycoldiamide avec l'acide chlorhydrique, mais qui se décomposent avec la plus grande facilité.

Transformation des bases amidées en alcools monoatomiques correspondants, par M. LINNEMANN (1).

La transformation opérée par M. Hofmann des monamines en nitrates alcooliques par l'action d'un excès d'acide nitreux ne se prête pas à la préparation de quantités notables d'alcools; il vaut mieux soumettre à l'ébullition une solution légèrement acidulée de nitrite de la base amidée, qui se décompose ainsi en azote, eau et alcool. Ces solutions s'obtiennent en décomposant le chlorure de la base par le nitrite d'argent. Comme l'azote qui se dégage pourrait entraîner des produits liquides, on le fait passer par de longs tubes bien refroidis. Si l'on a soin d'aciduler de temps en temps pendant l'ébullition, il reste à peine 5 p. % de base non décomposée.

L'alcool éthylique obtenu ainsi avec l'éthylamine est identique avec l'alcool de fermentation. Il se forme en même temps un produit secondaire bouillant à 170-172°, plus léger que l'eau, jaunâtre et d'une odeur particulière, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et précipitable par l'eau. Sa composition est exprimée par la formule $\mathrm{\overline{C}^4H^{10}Az^2\overline{O}}$, que l'auteur écrit :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{\overline{C}^2H^4})'' \\ (\mathrm{\overline{C}^2H^4\overline{O}})'' \\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az^2}\quad (2).$$

L'auteur se propose d'examiner si les amides intermédiaires, l'éthylacétamide, par exemple, donnent par élimination d'eau des corps analogues aux nitriles, et si ces corps peuvent être transformés en alcools.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 128. Novembre 1867.

(2) Comme le fait remarquer M. Lossen dans le *Zeitschrift für Chemie*, ce corps paraît être la *nitrosodiéthyline* que M. Geuther a obtenue par l'action du nitrite de potassium sur le chlorhydrate d'éthylamine. (*Réd.*)

Transformation de l'alcool éthylique en alcool propionique, par M. SIEBSCH (1).

L'auteur a transformé l'alcool ordinaire en propionitrile, puis en propylamine, par la méthode de M. Mendius; enfin cette propylamine fut transformée en alcool propylique, en suivant la marche indiquée plus haut par M. Linnemann. Cet alcool et son iodure présentaient le point d'ébullition et la densité de l'alcool et de l'iodure iso-propyliques. L'auteur a obtenu en outre dans cette réaction un produit bouillant à 93-96° et qui n'est probablement que le même alcool un peu impur, puis un liquide bouillant à 200-205°, neutre, peu soluble, d'une odeur légèrement empyreumatique, d'une densité de 0,924 à 14° et renfermant $C^6H^{14}Az^2O$, formant par conséquent un homologue du composé $C^4H^{10}Az^2O$ obtenu avec l'éthylamine.

La transformation du propionitrile en propylamine, d'après la méthode de M. Mendius, ne donne guère que 22 p. % de propylamine; l'auteur en a pu obtenir 77 p. % en modifiant un peu le procédé. On verse peu à peu le mélange de nitrile, d'alcool aqueux et d'acide chlorhydrique dans un flacon contenant le zinc; l'hydrogène qui se dégage entraînant du nitrile, on le dirige dans d'autres appareils où il se dégage de l'hydrogène, et finalement dans de longs tubes remplis de zinc sur lequel tombe constamment de l'acide chlorhydrique alcoolique.

Comme la séparation de la propylamine du chlorure de zinc par distillation avec de la chaux se fait, à un moment donné, d'une manière trop tumultueuse, l'auteur préfère précipiter d'abord le zinc par du carbonate de soude, laisser cristalliser par évaporation le chlorure de sodium formé, puis distiller le chlorhydrate de propylamine avec de la potasse dans une cornue en fer; il faut laver à l'alcool le carbonate de zinc et le chlorure de sodium formés, car ils retiennent de la propylamine.

On a obtenu de 80 grammes de propylamine un mélange de 30 grammes d'alcool isopropylique brut (bouillant de 80 à 100°) et de 10 grammes du produit $C^6H^{14}Az^2O$, bouillant vers 200°.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxliv, p. 133. Novembre 1867.

Recherches sur l'isomérie du chlorure d'allyle et du propylène chloré, par M. Alph. OPPENHEIM (1).

L'auteur a montré précédemment que le chlorure d'allyle et le propylène chloré se comportent différemment vis-à-vis de l'éthylate de sodium. Il a poursuivi l'étude de cette isomérie en faisant agir sur les mêmes corps l'acide sulfurique, l'acide iodhydrique, le brome et le peroxyde d'hydrogène.

L'acide sulfurique, en agissant sur le propylène chloré à froid, en dégage des torrents d'acide chlorhydrique entraînant une partie du produit. Le résidu C^3H^5 reste uni au résidu HSO^4, formant une combinaison sur laquelle l'auteur reviendra. Lorsqu'on fait bouillir ce composé avec l'eau, il donne à la distillation un liquide bouillant à 56-58° et qui se sépare de l'eau par addition de carbonate de potassium. Ce produit renferme C^3H^6O et constitue non l'alcool allylique, mais bien l'acétone qui se forme par les équations :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl \\ | \\ CH^2 \end{array} + H^2SO^4 = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C(SO^4)'' \\ | \\ CH^2H \end{array} + HCl$$

Propylène chloré.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C(SO^4) \\ | \\ CH^2H \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + H^2SO^4$$

Acétone.

L'acide sulfurique agit de même sur le chlorure d'amyle, sur la chlorhydrine du glycol et sur le chlorure de benzyle. Cette réaction peut servir de méthode générale pour la transformation des homologues du propylène chloré en acétones.

Le chlorure d'allyle se comporte tout différemment ; il se charbonne en partie, tandis qu'une portion se combine à l'acide sulfurique ; si l'on soumet le produit à la distillation, avant d'y ajouter de l'eau, on obtient une petite quantité d'un produit bouillant à 93-96° et offrant la composition du chlorure de propylène $C^3H^6Cl^2$; si, au contraire, on distille après avoir ajouté de l'eau, on obtient un produit bouillant à 126°-128°, présentant la composition de l'alcool allylique chloré C^3H^7ClO ; mais son point d'ébullition et ses propriétés font voir que c'est un isomère de cet alcool, la chlorhydrine du propylglycol, qui bout à 127°.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 338, 1867, n° 22.

Beaucoup d'autres chlorures se comportent comme le chlorure d'allyle, ainsi la benzine monochlorée donne un acide chloré (probablement l'acide chlorophényle-sulfureux).

Il est encore à remarquer que, tandis que le chlorure d'allyle se combine à HCl pour former du chlorure de propylène, l'éthylène bromé donne, non du bromure d'éthylène, mais du bromure d'éthylidène (bromure d'éthyle bromé), comme le montrent des expériences encore inédites de M. Reboul.

Sur le diisopropyle et l'amyl-isopropyle, par M. SCHORLEMMER (1).

Diisopropyle. — L'iodure d'isopropyle n'est attaqué par le sodium que si on le mélange d'éther anhydre : dans ce cas, il se forme du propylène, probablement de l'hydrure de propyle, et un hydrocarbure liquide qui est le diisopropyle $Ꞓ^6H^{14}$. On sépare ce corps par distillation fractionnée, puis on le débarrasse d'un restant d'éther et d'iodure d'isopropyle en l'agitant d'abord avec de l'acide sulfurique, puis avec un mélange d'acides sulfurique et azotique aussi longtemps qu'il se sépare de l'iode ; enfin on le rectifie sur du potassium.

Le diisopropyle bout à 58°, son odeur éthérée ne se distingue pas de celle de l'hydrure d'hexyle. Sa densité à 10° = 0,6769. On peut l'envisager comme de l'hydrure d'éthyle, dont 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par du méthyle.

Le chlore l'attaque facilement à froid en donnant principalement le dérivé chloré $Ꞓ^6H^{13}Cl$, bouillant à 122° et possédant l'odeur de chlorure d'hexyle bouillant à 125°, obtenu par l'hydrure d'hexyle. Sa densité à 14° = 0,8943.

Si l'on dissout de l'iode dans le diisopropyle et qu'on y fasse passer ensuite du chlore, ce composé monochloré ne se forme pas ; lorsqu'on distille le produit, il se sublime de petits cristaux blancs, et il passe des produits iodés et chlorés, entre 200 et 300°. Le produit solide distille facilement avec la vapeur d'eau. C'est du diisopropyle bichloré

$$Ꞓ^6H^{12}Cl^2 ;$$

il se dissout dans l'alcool et l'éther, et se sublime rapidement à l'air en répandant une odeur camphrée ; chauffé en vase clos, il fond à 160°. L'acide chromique l'oxyde en produisant de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 184. Novembre 1867.

Amylisopropyle C^8H^{18}. Cet hydrocarbure se forme par l'action du sodium sur un mélange d'iodures d'amyle et d'isopropyle dissous dans de l'éther; la réaction a besoin d'être calmée : il se forme du propylène, de l'hydrure de propyle (?), du diisopropyle, du diamyle et de l'amyle-isopropyle; on purifie ce dernier en traitant par l'acide sulfurique et l'acide nitrique la portion du produit bouillant entre 100 et 120°, puis on le rectifie sur du sodium. L'amylisopropyle est un liquide mobile, incolore, bouillant à 109-110°, d'une densité égale à 0,698 à 16°. On peut le représenter par la formule :

$$C\left\{\begin{matrix} H \\ CH^3 \\ CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right.$$

Il bout à la même température que le dibutyle, avec lequel il est probablement identique. Le chlore attaque l'amylisopropyle à froid en donnant un chlorure bouillant à 165°, d'une odeur d'orange, et ressemblant beaucoup au chlorure d'octyle $C^8H^{17}Cl$ (bouillant à 172°). Densité à 10°,5 = 0,8834. Le même chlorure paraît se former principalement par l'action du chlore en présence de l'iode. L'acide chromique attaque lentement l'amylisopropyle en ne donnant que de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

L'auteur a tenté d'obtenir par l'oxydation des homologues du gaz des marais des produits caractéristiques, mais ses résultats sont encore douteux. L'hydrure d'hexyle notamment, oxydé par l'acide chromique, ne donne que de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide acétique; le permanganate de potasse ne donne que de l'eau et de l'acide carbonique. Mais l'acide nitrique concentré produit un acide cristallisable. Le diamyle donne de même un acide cristallisé lorsqu'on le traite par l'acide nitrique.

L'auteur poursuit l'étude de ces dérivés.

Sur la constitution des acides organiques à 2 atomes de carbone, par M. WICHELHAUS (1).

Réduction de l'acide carbacétoxylique en acide pyruvique. — L'acide iodhydrique distillé n'agit sur l'acide carbacétoxylique qu'à 200°. Il se sépare de l'iode et il ne se dégage aucun gaz. L'acide produit dans cette réduction forme un sel d'argent qui cristallise difficilement. Neutralisé par la baryte, il donne à la fois un précipité jaunâtre et un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 351. Décembre 1867.

sel de baryum soluble et sirupeux après l'évaporation. Ce sel de baryum offre les caractères et la composition du pyruvate. Ainsi l'acide carbacétoxylique se réduit en acide pyruvique comme l'acide paralactique se réduit en acide propionique; fait qui confirme l'hypothèse énoncée sur la constitution de ces acides dans le précédent Mémoire (1).

Relation de parenté entre les acides α-chloropropionique, iodopropionique (provenant de l'acide glycérique) et paralactique. — Pour fixer le caractère de l'acide iodopropionique obtenu à l'aide de l'acide glycérique, on a préparé un acide iodopropionique (α-iodopropionique) avec l'acide lactique.

Pour cela, on traite cet acide par l'iodure de phosphore et on épuise la masse épaisse par l'éther. On obtient ainsi un acide iodé sirupeux et fort différent de l'acide β-iodopropionique provenant de l'acide glycérique, et qui cristallise avec tant de facilité. Cet acide β-iodopropionique peut être transformé facilement en acide β-cyanopropionique. Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec l'oxyde d'argent et l'eau, on obtient du lactate d'argent $C^3H^5AgO^3$. Ce dernier ayant été converti en sel de zinc, on a obtenu d'abord une cristallisation abondante de lactate ordinaire, et les eaux mères ont donné, au bout de quelques semaines, des croûtes de paralactate.

L'auteur considère ce dernier acide comme le produit direct de la transformation de l'acide β-iodopropionique, l'acide lactique ordinaire n'étant formé que secondairement, par suite d'une longue ébullition avec l'oxyde d'argent.

Addition du brome à l'acide acrylique. — L'acide acrylique, en solution aqueuse, fixe deux atomes de brome pour se convertir en acide dibromopropionique. Ce dernier se dépose en croûtes cristallines, mais il se résinifie à la longue. Par l'ébullition avec la baryte caustique, on ne parvient à lui enlever qu'une partie du brome. Le reste n'est éliminé que par une ébullition prolongée avec l'oxyde d'argent.

Sur l'acide uvitique, par M. BAEYER (2).

Si l'on envisage l'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ comme de l'acétone oxydée, on devrait penser qu'il doit pouvoir éprouver une condensation analogue à celle de l'acétone quand elle se transforme en mésitylène. Mais comme dans ces circonstances il se produit un corps de réduction,

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 138. Février 1866.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 119.

le dicarboxyméthylbenzol (acide uvitique), on peut se demander si ce dernier résulte d'une réaction secondaire ou si la réaction n'est pas la même pour l'acide pyruvique et pour l'acétone. M. Fittig a émis l'opinion que l'acide mésidique, produit intermédiaire d'oxydation du mésitylène, est identique avec l'acide uvitique. Celui-ci doit dans ce cas donner de l'acide trimésique par oxydation. C'est en effet ce que l'auteur a observé. Il en conclut, ainsi que de considérations théoriques basées sur la théorie de M. Kékulé sur la benzine, qu'il y a identité complète entre les acides uvitique et mésidique.

Sur quelques dérivés du benzol et du toluol, par MM. R. OTTO et de GRUBER (1).

Acide benzolsulfureux. — L'eau, à 130°, décompose ce corps comme l'acide toluolsulfureux, en produisant de l'acide benzolsulfurique et du bisulfure d'oxyphényle :

$$3C^6H^6SO^2 = C^{12}H^{10}S^2O^2 + C^6H^6SO^3 + H^2O.$$

Le bisulfure d'oxyphényle cristallise en longues aiguilles brillantes, fusibles à 36°, insolubles dans l'eau et dans les alcalis aqueux, solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine bouillante.

Par l'action de l'eau à 130°, la réaction est plus profonde, car il se forme de la benzine et de l'acide sulfureux.

Le bisulfure d'oxyphényle, traité par le zinc et l'acide sulfurique, donne du sulfhydrate de phényle. Le brome le transforme en bisulfure de monobromoxyphényle, $C^{12}H^9BrS^2O^2$, qui forme une huile pesante, jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine et l'éther. Ce dérivé bromé se dissout dans l'ammoniaque en laissant un faible résidu de bisulfure de phényle (fusible à 62°). La solution aqueuse renferme du bromure d'ammonium et de la sulfobenzolamide, $C^6H^7AzSO^2$; les auteurs ne peuvent pas encore se prononcer sur le mode de formation de cette amide.

Le chlorure de sulfobenzol cristallise à quelques degrés au-dessus de zéro en beaux cristaux rhomboïdaux, très-volumineux. Obtenu par l'action du chlore sur l'acide benzolsulfureux, il est identique avec celui que l'on obtient par l'action de $PhCl^5$ sur le benzolsulfate de sodium.

La potasse décompose l'acide benzolsulfureux à 250-300° en produisant SO^2 et de la benzine.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 611.

Chauffé à 130°, l'acide chlorobenzolsulfureux se décompose en acide chlorobenzolsulfurique et *bisulfure d'oxychlorophényle*. Ce dernier, qui se forme suivant l'équation :

$$3C^6H^5ClSO^2 = C^6H^5ClSO^3 + C^{12}H^8Cl^2S^2O^2 + H^2O,$$

est un corps cristallisable en prismes rhomboïdaux à quatre pans, jaunâtres, fusibles à 136-138°, insolubles dans l'eau et dans les alcalis aqueux, solubles dans l'éther, la benzine et l'alcool bouillant. L'acide sulfurique fumant le dissout avec une coloration bleu-indigo. Le zinc et l'acide sulfurique le ramènent à l'état de sulfhydrate de chlorophényle.

Bromure de sulfochlorobenzol, $C^6H^4ClSO^2$,Br. — Masse cristalline radiée, fusible à 52-53°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, qui se forme par l'action du brome sur l'acide chlorobenzolsulfureux ; la potasse décompose ce corps en produisant du chlorobenzolsulfate.

Anhydride chlorobenzolsulfurique. — Les auteurs ont tenté de produire ce corps, qu'avaient déjà tenté d'obtenir MM. Gerhardt et Chancel, par l'action du chlorure de sulfochlorobenzol sur le chlorobenzolsulfate de sodium dans des tubes scellés et chauffés à 110°, mais sans réussite.

Action de la potasse sur l'acide chlorobenzolsulfurique. — A 350° il se forme à peine des traces de sulfite; à une température plus élevée il se forme beaucoup de sulfite et une matière ulmique brune, mais point de chlorophénol.

L'acide chlorobenzolsulfurique préparé par la benzine est identique avec celui préparé par le phénol, ainsi que le montrent les propriétés de ses sels. M. Glutz a décrit les sels de l'acide obtenu avec la benzine chlorée dérivant de l'action de $PhCl^5$ sur le phénol (1).

L'acide obtenu par les auteurs résultait de l'action de $PhCl^5$ sur la sulfobenzide. Les sels obtenus avec les deux acides ne montrent de différence que dans la quantité d'eau contenue dans quelques-uns d'entre eux.

Sur l'anilidacétyle-anilide, par MM. G. WISCHIN et Th. WILM (2).

De l'aniline en excès (4 équivalents) fut chauffée en vase clos à 140° avec de l'eau et de l'éther monochloracétique. Le contenu

(1) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 380 (1868).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 74.

tube se réunit en deux couches, l'une aqueuse qui renferme du chlorhydrate d'aniline, l'autre huileuse et foncée qui se concrète peu à peu en une masse cristalline, fusible à 107°. Cette masse, lavée à l'acide chlorhydrique, puis traitée par l'eau bouillante, donne une solution qui laisse déposer de fines aiguilles blanches à peine solubles dans l'eau froide. Leur composition est exprimée par la formule $C^{28}H^{14}Az^2O^2$; on peut l'envisager comme l'anilide de l'acide anilidacétique, analogue à l'amide de l'acide amido-acétique. Sa formation peut se représenter par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Ether monochloracétique.}}{C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl\end{matrix}\right\}(C^2O^2)O,C^4H^5O} + 3\underset{\text{Aniline.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{Anilidacétylanilide.}}{\left.\begin{matrix}C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}Az\left.\right\}C^2O^2\\C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

$$+ \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^5O,HO} + \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H^3\end{matrix}\right\}AzCl}$$

Les auteurs poursuivent l'étude de l'acide anilidacétique.

Sur les dérivés ammoniacaux des aldéhydes et de l'isatine, par M. H. SCHIFF (1).

L'auteur a fait voir précédemment (2) que les sulfites et les bisulfites de certaines bases organiques, telles que l'aniline et la toluidine, se combinent aux aldéhydes. Il a depuis reconnu que le bisulfite d'amylamine forme des combinaisons cristallisées avec l'œnanthol, le valéral et l'essence d'amandes amères. La composition de ces produits est exprimée par les formules suivantes :

Bisulfite d'amylamine et d'œnanthol $C^5H^{13}Az, SH^2O^3, C^7H^{14}O$.
Bisulfite d'amylamine et de valéral $C^5H^{13}Az, SH^2O^3, C^5H^{10}O$.
Bisulfite d'amylamine et de benzoyle $C^5H^{13}Az, SH^2O^3, C^7H^6O + H^2O$.

Tous ces corps sont solubles dans l'eau et l'alcool; chauffés à 100°, ils se décomposent en même temps qu'il se produit de l'eau, de l'acide sulfureux et des diamines dérivées des aldéhydes ressemblant à celles que l'auteur a déjà fait connaître. Les alcalis en excès exercent une action analogue à celle de la chaleur; les acides forts mettent l'aldéhyde en liberté.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 45. [Nouv. sér., t. LXVIII.] Octobre 1867.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 443 (1867).

Le sulfite d'aniline et d'acétone C^6H^7Az,SH^2O^3,C^3H^6O constitue des aiguilles cristallines brillantes groupées concentriquement, se décomposant très-facilement. Le composé analogue renfermant de l'amylamine lui ressemble. Pour préparer ces corps, on se sert de solutions éthérées.

Laurent a fait connaître en 1842 un certain nombre de composés cristallisés obtenus par l'action de l'isatine sur les bisulfites alcalins. En faisant arriver du gaz acide sulfureux dans une solution éthérée d'aniline et d'isatine, l'auteur a obtenu le composé

$$C^8H^5AzO^2,C^6H^7Az,SH^2O^3,$$

qui cristallise en assez grands cristaux d'une solution aqueuse.

Le composé correspondant qui renferme de l'amylamine :

$$C^8H^5AzO^2,C^5H^{13}Az,SO^2,$$

est cristallisé et incolore ; l'une et l'autre combinaisons sont solubles dans l'eau et l'alcool. L'isatine forme des composés analogues avec la toluidine et l'éthylamine.

Les acides et les alcalis décomposent immédiatement ces corps ; les acides mettent de l'isatine en liberté, et les alcalis produisent des isatates.

L'isatine ne se combine pas aux diamines.

Lorsqu'on chauffe le composé d'aniline, il se produit une réaction qu'exprime l'équation suivante :

$$SH^2O^3,C^8H^5AzO^2,C^6H^7Az = SO^2 + 2H^2O + \underbrace{(C^8H^5AzO)''C^6H^5Az}_{\text{Phénylimésatine}}.$$

M. Engelhardt a déjà obtenu, par l'action de l'aniline sur l'isatine, la phénylimésatine (1).

L'isatine se combine avec l'amylamine en formant le composé $C^{13}H^{16}Az^2O$ selon l'équation suivante :

$$C^8H^5AzO^2 + C^5H^{11},H^2Az = H^2O + (C^8H^5AzO)''C^5H^{11},Az.$$

Ce corps est une poudre jaune cristalline, très-soluble dans l'alcool. Il suffit d'une petite quantité d'alcool pour le transformer en une matière vitreuse ; pour l'obtenir cristallisé, on emploie de l'éther. Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose peu à peu en isatine et amylamine ; les acides et les alcalis le décomposent rapidement de la même manière que l'eau. Un excès d'amylamine détermine la formation d'une matière résineuse.

(1) *Jahresbericht* de Liebig et Kopp, 1855, p. 541.

L'éthylaniline agit sur l'isatine; il se produit des cristaux feuilletés jaune de soufre, groupés en rosettes, qui sont de l'éthylphénylimésatine :

$$(C^8H^5AzO)'' \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5,C^6H^5,Az \\ C^2H^5,C^6H^5,Az. \end{array} \right.$$

Elle se forme selon l'équation suivante :

$$C^8H^5AzO^2 + 2C^8H^{11}Az = H^2O + C^{24}H^{25}Az^3O,$$

et est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et facilement soluble dans l'alcool. Les acides, les alcalis et l'eau bouillante la décomposent eu isatine et éthylaniline.

La toluidine et l'allylaniline semblent agir sur l'isatine d'une manière analogue.

L'étude des composés décrits par l'auteur l'amène à admettre la formule

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} Az{=}C{=}O \\ CHO \end{array} \right.$$

comme exprimant la constitution de l'isatine; il en fait dériver les divers composés renfermant les éléments de l'isatine découverts par Laurent; nous renvoyons pour cette partie du mémoire au travail original de l'auteur.

Sur la réduction de l'indigo bleu, par M. BAEYER (1).

D'après les recherches de MM. Baeyer et Knop, l'isatine peut être réduite à l'état *d'indol* C^8H^7Az, en produisant deux composés intermédiaires, le *dioxindol* $C^8H^7AzO^2$, et l'*oxindol* C^8H^7AzO. Dans le but d'obtenir directement l'indol en partant de l'indigo bleu, l'auteur a traité celui-ci par l'étain et l'acide chlorhydrique : il se produit d'abord une poudre verte, la combinaison d'indigo blanc avec le protoxyde d'étain, puis un composé jaune renfermant du protoxyde d'étain et un produit de réduction plus avancée de l'indigo. Ce produit de réduction est trop oxydable pour être isolé; il se transforme peu à peu à l'air en un corps rouge soluble dans l'alcool; mais il n'a pas été possible de le ramener à l'état d'indigo. Si l'on traite la combinaison stanneuse de ce produit de réduction par un peu d'eau et de la poussière de zinc, il se forme une masse pulvérulente verte qui peut fournir beaucoup d'indol.

Ces faits montrent que l'indol est bien le radical de l'indigo. L'indigo blanc résulte de la fixation de 1 atome d'hydrogène sur C^8H^5AzO,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft in Berlin*, 1868, p. 17.

c'est pourquoi il faut doubler la formule de l'indigo bleu : on peut le représenter par 2 indol qui sont soudés l'un à l'autre par deux atomes d'oxygène substitués à de l'hydrogène dans la chaîne latérale de l'indol,

$$\left.\begin{matrix} G^6H^4G^2HAz \\ G^6H^4G^2HAz \end{matrix}\right\} \Theta\Theta.$$

Par sa réduction à l'état d'indigo blanc, un atome d'oxygène se déplace et il se forme

$$(G^6H^4G^2AzH\Theta H)\Theta(G^6H^4G^2AzH^2);$$

par une nouvelle réduction, le second atome d'oxygène se détache de même et la molécule se dédouble en donnant un isomère de l'oxindol,

$$G^6H^4(G^2AzH^2,\Theta H).$$

On s'explique ainsi pourquoi l'oxydation de ce dernier ne régénère pas l'indigo. C'est à la formation de cet isomère qu'il faut attribuer la perte en indigo qui se produit dans certaines cuves. Le même produit de réduction paraît aussi se produire pendant la fermentation qui donne naissance à l'indigo ; en effet, le rouge d'indigo qui se trouve en abondance dans l'indigo du commerce a une grande analogie avec le produit d'oxydation rouge de la combinaison stanneuse jaune.

L'auteur émet l'hypothèse que l'indigo est peut-être un dérivé de l'albumine végétale renfermant le radical *indol*, ou qu'il en résulte sous l'influence d'un ferment spécial.

Recherches sur quelques dérivés de l'acide cinnamique, par M. C. GLASER (1).

— Suite (2) —

L'auteur a fait voir précédemment que l'acide cinnamique peut s'unir directement aux acides hypochloreux et hypobromeux, donnant ainsi de *l'acide phényle-lactique* chloré ou bromé. Ces acides ont servi de point de départ pour la préparation de l'acide phényle-lactique,

$$G^9H^{10}\Theta^3 = G^6H^5,G^3H^3(H^2\Theta)\Theta^2,$$

et d'un grand nombre d'autres acides.

I. *Acide phényle-chlorolactique.* — L'acide cinnamique ne s'unit que difficilement à l'acide hypochloreux d'une manière directe. On l'obtient le plus facilement en faisant agir le chlore sur une solution renfermant 70 gr. d'acide cinnamique et 84 gr. de carbonate de soude

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 131.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 112 (1867).

dissous dans 2 litres d'eau. La réaction qui s'établit, et qui est applicable sans doute à tous les acides susceptibles de former des produits d'addition, a lieu suivant l'équation :

$$2C^9H^7O^2Na + CO^3Na^2 + Cl^4 + H^2O = 2C^9H^8ClO^3Na + 2NaCl + CO^2.$$

On refroidit à 3 ou 4° et on se met à l'abri des rayons solaires. Pour produire le chlore, il est bon d'employer une quantité calculée de peroxyde de manganèse, et avant que le chlore ait cessé de se dégager on essaye la liqueur avec un papier de tournesol; on s'arrête quand il n'y a plus de réaction alcaline et que le tournesol se décolore. On ajoute un peu de sulfure de sodium pour débarrasser le mélange de l'excès de chlore et d'acide hypochloreux, puis on laisse éclaircir la liqueur qui tient en suspension un peu d'un hydrocarbure chloré ($C^9H^7Cl^2$). On ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique (150^{cc}) qui précipite l'acide cinnamique non transformé, tandis que le nouvel acide reste dissous.

On évapore la liqueur filtrée, on reprend par un peu d'eau et l'on agite la solution avec de l'éther exempt d'alcool. La solution éthérée fournit alors l'acide phényle-chlorolactique presque pur.

C'est un corps soluble presque en toutes proportions dans l'eau bouillante; il s'en dépose en partie par le refroidissement, en petites lames hexagonales fusibles à 70-80° et renfermant $C^9H^9ClO^3 + H^2O$; elles perdent leur eau par la dessiccation sur l'acide sulfurique. Le chloroforme le laisse déposer en prismes bien formés, anhydres et fusibles à 104°. Il est très-instable. Son sel d'argent, $C^9H^8ClO^3Ag$, forme un précipité cristallin dans les solutions neutres et froides; si la solution était alcaline il se déposerait du chlorure d'argent.

II. *Acide phényle-bromolactique.* — La préparation de ce corps ne réussit pas comme celle de l'acide chloré; il se forme des résines et du bromostyrol qui gênent la réaction. Mais on l'obtient en traitant par l'eau, à l'ébullition, l'acide phényldibromopropionique obtenu par l'addition de Br^2 à l'acide cinnamique (réaction déjà observée par M. Erlenmeyer); la majeure partie de cet acide se transforme en acide phényle-bromolactique, tandis qu'une portion se dédouble en CO^2, HBr et bromostyrol C^8H^7Br.

La décomposition est accomplie après une heure d'ébullition. Le nouvel acide est soluble dans l'eau, ce qui permet de le séparer d'un peu d'acide cinnamique. Il est soluble dans le chloroforme, qui le dépose en beaux prismes fusibles à 125° et renferment $C^9H^9BrO^3$;

l'eau bouillante le laisse déposer en lamelles semblables à l'acide chloré, renfermant H^2O. Cet acide, comme le précédent, est très-instable, et l'on n'a pu obtenir que son *sel d'argent* $C^9H^8BrO^3Ag$ en aiguilles aplaties.

III. *Acide phényle-lactique*, $C^9H^{10}O^3$. — Cet acide s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur les acides chloré et bromé. Il est extrêmement soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en aiguilles groupées en hémisphères; il se dépose de même de l'éther. Il fond à 93-94°, n'est pas volatil sans décomposition, et se dédouble à 180° en eau et acide cinnamique. Chauffé brusquement à une température plus élevée, il donne principalement du styrol :

$$C^9H^{10}O^3 = H^2O + CO^2 + C^8H^8.$$

Phényle-lactate de potassium, $C^9H^9O^3K$, forme une masse cristalline déliquescente jaunâtre, composée de fines aiguilles.

Le *sel de baryum*, $(C^9H^9O^3)^2Ba + 2H^2O$, forme une poudre cristalline lorsqu'il se dépose par refroidissement; on obtient le même sel anhydre en prismes mamelonnés, par l'évaporation de la solution aqueuse.

Le *sel d'argent*, $C^9H^9O^3Ag$, cristallise, par refroidissement de sa solution bouillante, en lamelles nacrées.

La solution étendue du sel de potassium donne avec l'acétate de plomb un précipité floconneux blanc; avec le chlorure ferrique, un précipité jaunâtre, et avec le sulfate de cuivre, un précipité bleu; ce dernier est cristallisable en petits mamelons d'un bleu d'azur.

IV. *Action des hydracides du chlore, du brome et de l'iode sur l'acide phényle-lactique.* — Si l'on considère l'acide cinnamique comme de l'acide *phénylacrylique*, il faut considérer le dérivé précédent comme de l'*acide phényle-lactique* (phényloxypropionique). Or l'acide lactique renferme un groupe HO qui peut être remplacé par Br par l'action de l'acide bromhydrique pour donner l'acide bromopropionique. L'acide phényle-lactique éprouve avec une grande facilité des modifications du même genre.

L'acide phényle-bichloropropionique se produit par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'acide phényle-lactique, à 40-50°; il se dépose par le refroidissement en cristaux prismatiques peu solubles dans l'eau. Le peu de stabilité de cet acide n'a pas permis de l'analyser.

L'acide phényle-bibromopropionique se dépose à l'état d'une bouillie cristalline, de la solution faite à chaud de l'acide phényle-lactique

dans l'acide bromhydrique concentré. Cet acide est identique avec celui qui résulte de l'addition de Br^2 à l'acide cinnamique. Il fond à 195°.

Acide phényle-chlorobromopropionique, $C^9H^8ClBrO^2$. — On obtient cet acide par l'action de HBr sur l'acide phényle-chlorolactique ou de HCl sur l'acide phényle-bromolactique. Dans le premier cas, on chauffe la solution à 50°; la liqueur se remplit bientôt de lamelles brillantes; on les purifie par cristallisations dans l'éther et la benzine. Dans le second cas, il faut chauffer à 100°. L'acide ainsi obtenu fond à 179°.

L'acide iodhydrique chauffé avec les dérivés chloré et bromé de l'acide phényle-lactique donne de l'iode libre et un nouveau corps cristallisable; la réaction a sans doute lieu suivant l'équation :

$$C^9H^9ClO^3 + HI = C^9H^8ClIO^2 + H^2O,$$
$$C^9H^8ClIO^2 + HI = C^9H^9ClO^2 + I^2.$$

L'auteur poursuit l'étude de cette réaction.

L'acide phényle-lactique lui-même se transforme avec une grande facilité sous l'influence des hydracides : il suffit de mélanger sa solution aqueuse concentrée avec des solutions fumantes d'acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique. On purifie les acides qui en résultent en les dissolvant dans l'alcool et en précipitant cette solution par l'eau. On obtient ainsi les acides suivants :

Acide phényle-chloropropionique, $C^9H^9ClO^2$. —Il cristallise en lamelles blanches brillantes, fusibles à 126° et se décomposant peu après en acide cinnamique et HCl. La potasse produit cette décomposition encore plus rapidement. Quoique plus stable que les acides suivants, on ne peut pas en obtenir de sels.

Acide phényle-bromopropionique, $C^9H^9BrO^2$. — Il se dépose par l'addition d'eau à sa solution alcoolique en petites lamelles blanches et légères, fusibles à 140°, mais perdant déjà HBr à 130°. L'eau bouillante et les alcalis produisent la même décomposition. Cette facilité de décomposition explique pourquoi l'acide bromhydrique ne peut pas se fixer sur l'acide cinnamique.

Acide phényle-iodopropionique, $C^9H^9IO^2$. — Petites aiguilles d'un aspect mat, encore plus décomposables que les acides précédents; elles perdent de l'iode déjà à 120°. La potasse alcoolique le décompose déjà à froid, en produisant beaucoup de styrol. M. Popoff, en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'acide cinnamique, a obtenu de l'acide hydrocinnamique; cette formation a lieu sans doute en deux phases, la première donne naissance à de l'acide phényle-iodopropionique. Ce

dernier, en effet, se transforme en acide hydrocinnamique (phényle-propionique) avec élimination d'iode, par l'action de l'acide iodhydrique :

$$C^9H^8O^2 + HI = C^9H^9IO^2$$
$$C^9H^9IO^2 + HI = C^9H^{10}O^2 + I^2.$$

V. *Acide phényle-oxyacrylique*, $C^9H^8O^3$. — L'acide phényle-lactique et son dérivé chloré se décomposent par les alcalis, et le principal produit de décomposition est un nouvel acide qui peut être envisagé comme de l'acide cinnamique dont les deux affinités libres sont saturées par de l'oxygène diatomique, c'est-à-dire de l'acide oxycinnamique. Pour le préparer, on ajoute de la potasse alcoolique à une solution alcoolique étendue et froide d'acide phényle-chlorolactique ou phényle-bromolactique, en agitant constamment, jusqu'à réaction alcaline; il se sépare ainsi un précipité blanc qui est du phényle-oxyacrylate de potassium mélangé de chlorure ou de bromure de potassium. On filtre le précipité, on le lave à l'alcool froid, puis on le dissout dans l'alcool bouillant qui laisse le chlorure ou le bromure. La combinaison potassique se dépose en lamelles blanches brillantes par le refroidissement de sa solution alcoolique. On obtient de même les sels sodique et ammonique.

Si l'on sature une solution étendue d'acide phényle-lactique chloré ou bromé, par un léger excès d'ammoniaque, et qu'on y ajoute de l'azotate d'argent, il se précipite d'abord AgCl ou AgBr, puis, si l'on filtre, du phényloxyacrylate d'argent cristallisable dans l'eau bouillante. [L'auteur avait précédemment pensé que ce sel était du phénylbioxypropionate d'argent, et que l'huile volatile qu'il en a obtenue était de l'acide libre, tandis qu'elle constitue le produit de décomposition de l'acide phényloxyacryllique (oxystyrol).]

L'acide phényloxyacrylique libre est très-instable; il se sépare en petites gouttelettes par l'addition d'un acide à un de ses sels; si la solution est refroidie à 0°, l'acide se sépare en écailles brillantes. Cet acide n'a pu être analysé, car il se décompose trop rapidement en perdant CO^2 et en produisant une huile aromatique, probablement l'oxystyrol :

$$C^9H^8O^3 = CO^2 + C^8H^8O.$$

La solution aqueuse de ses sels se décompose à la longue en séparant de la résine.

Le *phényloxyacrylate de potassium*, $C^9H^7O^3K$, cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes; dans l'eau, en mamelons confus.

Le *sel de sodium*, $C^9H^7O^3Na$, cristallise dans l'alcool en faisceaux d'aiguilles.

Le *sel d'ammonium* s'obtient en petits prismes brillants.

Le *sel de baryum* forme un précipité pulvérulent blanc. Ses solutions étendues le laissent déposer en petits mamelons.

Le *sel d'argent* $C^9H^7O^3Ag$ forme de petites lamelles hexagonales très-altérables à la lumière et par la chaleur.

Phényloxyacrylate d'éthyle. — S'obtient par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent. Huile aromatique, bouillant à 273° (279°,5 corrigé).

La baryte décompose cet éther à l'ébullition, en produisant du carbonate de baryum.

L'auteur termine par des considérations théoriques sur la constitution de ces dérivés, pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

Sur l'acide toluolsulfureux, par MM. R. OTTO et de GRUBER (1).

Action du perchlorure de phosphore. — Le perchlorure de phosphore réagit très-vivement sur le toluolsulfite de sodium, en produisant du chlorure toluénylsulfureux fusible à 68-69°, en même temps qu'un produit oléagineux obtenu en trop petite quantité pour être étudié.

L'hydrogène naissant, produit par le zinc et l'acide sulfurique, agit sur l'acide toluolsulfureux comme sur l'acide benzolsulfureux; il donne du *sulfhydrate de métabenzyle*, C^7H^7,HS, identique avec celui obtenu par M. Maerker. L'amalgame de sodium est sans action sur l'acide toluolsulfureux.

Action de l'eau à 120-130°. — L'acide toluolsulfureux se décompose par l'eau en acide toluolsulfurique et en *bisulfure d'oxybenzyle*,

$$C^{14}H^{14}S^2O^2$$

(identique avec celui de M. Maerker), et non en $C^7H^8SO^2$, comme l'avaient d'abord annoncé les auteurs (2) :

$$3C^7H^8SO^2 = C^{14}H^{14}S^2O^2 + C^7H^8SO^3 + H^2O.$$

Ce bisulfure d'oxybenzyle est soluble dans les alcalis, dans l'éther et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 600. — Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 132 (Février 1868).

(2) *Bulletin, loc. cit.*

dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en tables rhomboïdales incolores et brillantes, fusibles à 74°. Le zinc et l'acide sulfurique le transforment en sulfhydrate de métabenzyle, et l'acide azotique concentré en acide nitrosulfotoluique.

Si l'action de l'eau a lieu à 160°, il se forme de petites quantités de toluol et d'acide sulfureux.

Action du brome sur le bisulfure d'oxybenzyle. — En ajoutant peu à peu du brome au sulfure placé sous l'eau, on obtient un produit bromé,

$$C^{14}H^{13}BrS^{2}O^{3},$$

insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther bouillant, la benzine et l'alcool (ce dernier le décompose en partie) et cristallisant en tables rhomboïdales fusibles à 89-90°. La potasse le dissout en produisant KBr et probablement du toluolsulfite. L'ammoniaque aqueuse le transforme en sulfotoluolamide fusible à 140°; les auteurs pensent qu'il se forme d'abord l'amide de l'acide toluolsulfureux, et que celle-ci se transforme seulement peu à peu dans l'amide de l'acide toluolsulfurique. Les auteurs obtinrent une fois un produit amidé qui, après cristallisation, fondait à 123° et dont le point de fusion s'était peu à peu établi à 140°.

Action de PCl^5 *sur le bisulfure d'oxybenzyle.* — Il se produit un composé chloré d'une odeur particulière, qui n'a pas été analysé et qui, traité par la potasse, donne du toluolsulfite; en outre il se produit des lamelles cristallisables dans l'alcool, fusibles à 41-42° et identiques probablement avec le bisulfure de métabenzyle de M. Maerker.

Action de la potasse sur l'acide toluolsulfureux. — Il se forme à 250-300° du sulfite de potassium et du toluène :

$$C^7H^7KSO^2 + KHO = SK^2O^3 + C^7H^8.$$

Action de l'acide azotique fumant et de l'acide azoteux sur l'acide toluolsulfureux. — L'acide toluolsulfureux se dissout dans l'acide azotique fumant en produisant une vive réaction : l'eau sépare de cette solution le composé

$$C^{21}H^{22}Az^2S^3O^6,$$

que les auteurs nomment *hydrure de diazotrisulfotoluol.* Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool même bouillant, soluble dans la benzine, qui l'abandonne en tables rhomboïdales brillantes, fusibles à 190°; il se forme en même temps de l'acide nitrosulfotoluique, $C^7H^7(AzO^2)SO^3$:

$$5C^7H^8SO^2 + 4AzO^3 = C^{21}H^{22}Az^2S^3O^6 + 2C^7H^7(AzO^2)SO^3 + 2H^2O.$$

Le même composé azoté se forme par l'action prolongée de l'acide nitreux sur la solution aqueuse ou alcoolique d'acide toluolsulfureux; le rendement est même plus considérable :

$$4C^7H^8SO^2 + 2Az^2O^3 = C^{21}H^{22}Az^2S^3O^6 + C^7H^7(AzO^2)SO^3 + H^2O.$$

L'acide nitreux paraît agir différemment sur une solution éthérée.

Lorsqu'on fait agir Az^2O^3 sur une solution aqueuse ou alcoolique d'acide toluolsulfureux refroidie par de la glace et qu'on interrompt l'opération aussitôt qu'il se sépare des cristaux, on obtient un composé différent qui se distingue de $C^{21}H^{22}Az^2S^3O^6$ par son point de fusion situé plus bas et par sa solubilité dans l'alcool absolu. Ce nouveau composé renferme :

$$C = 46 \text{ à } 50 \text{ p. } \%; H = 5 \text{ à } 6; S = 17,6 \text{ à } 18; Az = 6 \text{ à } 7.$$

Point de fusion, 102 à 127°. Les auteurs ne peuvent pas encore lui assigner de formule.

Chlorure de nitrosulfotoluol. — Ce composé, préparé par l'action de PCl^5 sur le nitrotoluolsulfate de sodium sec, est une huile jaunâtre dont l'odeur rappelle celle du chlorure toluénylsulfureux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Nitrosulfotoluolamide. — S'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure précédent. Aiguilles rhomboïdales brillantes et incolores, fusibles à 128°, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Acide nitrotoluolsulfureux. — Se forme par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution éthérée du chlorure précédent. Le sel de sodium de cet acide,

$$2C^7H^7(AzO^2)NaSO^2 + H^2O,$$

forme de petites aiguilles incolores striées.

L'acide toluolsulfureux se dissout dans l'acide sulfurique fumant en devenant rouge, bleu, puis violet. Cette coloration disparaît lorsqu'on étend d'eau; il se sépare ainsi une résine jaunâtre, et la liqueur retient un acide en dissolution. Les auteurs poursuivent l'étude de cette réaction ainsi que celle de plusieurs autres de l'acide toluolsulfureux.

Sur le xylène di- et trichloré, par MM. W. HOLLEMAN et A. VOLLRATH (1).

Lorsqu'on fait agir du chlore en excès en présence d'iode sur du xylène, il se produit du xylène bi- et trichloré.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIV, p. 268. [Nouv. sér., t. LXVIII.] Décembre 1867.

Xylène bichloré, $C^6H^2Cl^2(CH^3)^2$. — Après avoir fait agir le chlore assez longtemps sur le xylène, on lave le produit avec une lessive de soude, on dessèche avec du chlorure de calcium et on rectifie. Au moyen de distillations fractionnées répétées, on obtient le xylène bichloré bouillant à 222° (1). A une basse température, il se présente sous forme de belles grandes feuilles fusibles déjà à la température de la main. La benzine et l'alcool sont les dissolvants qui fournissent les plus beaux cristaux.

Le xylène bichloré est très-stable. L'acétate et le cyanure de potassium ainsi que l'acétate d'argent sont sans action sur lui. Le sodium agit fortement à la température de 170°; l'action continuée pendant quelque temps à 120° devient plus modérée.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps un mélange de 10 parties de xylène bichloré, de 20 parties de bichromate de potasse et de 28 parties d'acide sulfurique additionné du double de son volume d'eau, il se produit de l'*acide paradichlorotoluique*,

$$C^6H^2Cl^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO,HO\end{matrix}\right.,$$

qui se présente sous forme d'un précipité blanc volumineux. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais plus que l'acide parachlorotoluique (2). Il est très-soluble dans l'alcool et cette solution prend une consistante gélatineuse lorsqu'on y ajoute un peu d'eau; il fond de 160 à 161°.

Le sel de calcium, $2(C^8H^5Cl^2O^2)Ca + 9H^2O$, forme de petits cristaux facilement solubles dans l'eau froide.

Le sel d'argent, $C^8H^5AgCl^2O^2$, est un précipité blanc peu soluble dans l'eau et se colorant en violet à la lumière.

En faisant passer du chlore dans du xylène additionné d'iode jusqu'à ce qu'il se forme une bouillie cristalline, on obtient du *xylène trichloré*,

$$C^6HCl^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.;$$

on lave avec de la lessive de soude, puis avec de l'eau, et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Le xylène trichloré constitue de belles aiguilles blanches soyeuses; il fond à 150° et bout à 255°. Il n'est pas attaqué par une ébullition prolongée avec l'acide azotique ou avec le mélange renfermant de l'acide chromique.

(1) MM. Ch. Lauth et E. Grimaux ont fait connaître un isomère de ce corps. (Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 235 [1865]).

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 342 (1867).

Sur le nitroxylène, par M. YSSEL DE SCHEPPER (1).

Le nitroxylène se combine avec l'acide sulfurique fumant lorqu'on abandonne le mélange de ces corps à une douce chaleur pendant plusieurs jours, et il se forme l'*acide nitroxylène-sulfurique* $C^8H^9(AzO^2)SO^3$. En saturant par la craie, on obtient le sel de calcium

$$(C^8H^8[AzO^2]SO^3)^2Ca + 3H^2O,$$

qu'on purifie en faisant cristalliser dans l'eau. Il constitue de beaux cristaux jaune clair.

Traité par le sulfure d'ammonium, l'acide nitroxylène-sulfurique se transforme en acide amidoxylène-sulfurique.

Sur le bi- et le trinitroxylène, par MM. E. LUHMANN et W. HOLLEMAN (2).

Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique en excès à du xylène, il se produit du *binitroxylène* $C^8H^8(AzO^2)^2$, qu'on purifie en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Point de fusion, 92°.

Une solution alcoolique de binitroxylène traitée par le gaz ammoniac et l'hydrogène sulfuré donne naissance à de la *nitroxylidine*

$$C^8H^8(AzH^2)(AzO^2).$$

On achève la réduction en chauffant, on chasse l'alcool, on extrait la nitroxylidine par l'acide chlorhydrique, et on précipite par l'ammoniaque. On purifie en faisant cristalliser dans l'alcool.

La nitroxylidine constitue de belles et longues aiguilles d'un jaune doré, fusibles à 130° et se sublimant sans décomposition. Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Le chlorhydrate,

$$C^8H^8(AzO^2)AzH^2.HCl$$

cristallise en petites aiguilles d'un jaune clair.

Lorsqu'on traite le binitroxylène par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient la *xylène-diamine* $C^8H^8(AzH^2)^2$; on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, et on fait cristalliser le chlorhydrate :

$$C^8H^8(AzH^2)^2.2HCl.$$

On isole la xylène-diamine en chauffant son chlorhydrate avec de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 271. [Nouv. sér., t. LXVIII.] Décembre 1867.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 274. [Nouv. sér., t. LXVIII.] Décembre 1867.

la chaux caustique; elle se sublime en fines aiguilles blanches; elle se produit également si on précipite le chlorhydrate en solution aqueuse par l'ammoniaque; cette dernière, en excès, paraît donner lieu à une décomposition.

Une solution aqueuse de chlorhydrate de xylène-diamine additionnée d'eau bromée en excès, fournit une huile jaune qui se solidifie en une résine soluble dans l'alcool froid. La solution alcoolique abandonne par l'évaporation spontanée de longues aiguilles jaune clair, qui se décomposent facilement, et semblent être du bromhydrate de xylène-diamine bromée $C^8H^7Br(AzH^2)^2,2HBr$. Ces cristaux donnent, avec l'alcool, une solution rouge. Avec l'acide sulfurique, il se produit un précipité rougeâtre; celui-ci fournit de fines aiguilles de xylène-diamine bromée $C^8H^7Br(AzH^2)^2$, lorsqu'après dessiccation on la fait cristalliser dans l'alcool.

Le *trinitroxylène* se produit facilement, lorsqu'on traite le xylène par un mélange d'acides azotique et sulfurique concentrés; on fait bouillir pendant quelque temps et on précipite par l'eau; on purifie en faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. Le trinitroxylène cristallise en petites aiguilles fines et blanches; il est beaucoup moins soluble dans l'alcool que le binitroxylène. Point de fusion : 177°. Traité par l'hydrogène sulfuré, il se transforme en dinitroxylidine

$$C^8H^7(AzO^2)^2AzH^2$$

et nitroxylène-diamine

$$C^8H^7(AzO^2)(AzH^2)^2 \text{ (1)}.$$

Un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique le réduit en triamidoxylène $C^8H^7(AzH^2)^3$. La liqueur débarrassée d'étain au moyen d'hydrogène sulfuré fournit à l'évaporation des cristaux dont la composition semble être $C^8H^7(AzH^2)^3,2HCl$.

Sur l'acide xylolsulfureux et quelques dérivés de la benzine, par MM. Fr. LINDOW et R. OTTO (2).

Cet acide fut préparé par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure de sulfoxylol dissous dans de l'éther pur. Le xylol bouillant à 139-141° avait été retiré du goudron et transformé en chlorure de xylol par la méthode de M. Yssel de Schepper (3). L'acide xylolsulfu-

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, 1860, p. 176, le travail de MM. Bussenius et Eisenstück sur le même sujet.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 37.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 472 (1866).

reux forme une huile épaisse, jaunâtre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, la benzine et l'alcool, décomposable par la distillation ; elle attire lentement l'oxygène de l'air pour se transformer en acide xylolsulfureux. Les sels ne subissent pas cette oxydation. Les sels alcalins sont solubles. Le *sel de baryum*

$$\left.\begin{matrix}(C^8H^9SO)^2\\ Ba\end{matrix}\right\}O^2 + 2H^2O$$

forme des lamelles blanches solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Le *sel de calcium* ressemble au précédent ; il renferme $3H^2O$. Les *sels d'argent* et de *plomb* sont des précipités blancs, lourds et peu solubles. L'*éther*

$$\left.\begin{matrix}C^8H^9SO\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

forme une masse jaune, à peine liquide à la température ordinaire, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, décomposable par la distillation.

Le chlore transforme l'acide xylolsulfureux en chlorure, d'après l'équation :

$$C^8H^{10}SO^2 + 2Cl = ClH + \left.\begin{matrix}C^8H^9SO^2\\ Cl\end{matrix}\right\}.$$

L'hydrogène naissant le transforme en sulfhydrate de xylyle

$$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\ H\end{matrix}\right\}S$$

identique avec celui décrit par M. Yssel de Schepper.

La potasse fondue dédouble à 250-300° l'acide xylolsulfureux d'après l'équation :

$$C^8H^9KSO^2 + KHO = SK^2O^3 + \underset{\text{Xylol.}}{C^8H^{10}}.$$

Chauffé en vase clos avec de l'eau, l'acide xylolsulfureux donne de l'acide xylolsulfurique et du sulfure d'oxyxylyle :

$$3C^8H^{10}SO^2 = C^8H^{10}SO^3 + \underset{\text{Bisulfure d'oxyxylyle.}}{C^{16}H^{18}S^2O^2} + H^2O,$$

Le bisulfure d'oxyxylyle est une huile jaunâtre, inodore, insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. L'hydrogène naissant le transforme rapidement en sulfhydrate de xylyle. Le brome forme avec lui un produit de substitution insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, décomposable par l'ammoniaque bouillante en donnant une amide cristallisable. Les sels de plomb et d'argent ne précipitent pas la solution alcoolique.

L'acide nitreux agit vivement sur la solution alcoolique d'acide

xylolsulfureux; la liqueur renferme alors de l'acide nitrosulfoxylique, et l'eau en précipite une masse résineuse dont une partie est soluble et une autre partie insoluble dans l'éther et cristallisable dans la benzine et l'alcool bouillants; cette dernière portion bout à 155° et renferme :

$$C = 50,6 ; H = 5,9, \text{ et } Az = 5,1 \text{ p. } \%.$$

L'acide azotique fumant agit vivement sur l'acide xylolsulfureux. L'acide sulfurique le dissout en donnant une liqueur d'abord jaune, puis verte et finalement bleu-indigo; par l'addition d'eau, cette coloration disparaît et il se précipite des flocons résineux bruns.

Action de la potasse fondue sur la sulfophénamide. — En faisant agir 2 molécules de la première sur 1 molécule de la seconde, à la température de fusion de l'amide, il paraît se former d'abord un dérivé potassique, de l'amide; mais à une température plus élevée, cette dernière est décomposée et il se forme du sulfite et du phénate de potassium. Comme cette réaction est très-nette, les auteurs l'ont essayée sur la même amide chlorée, dans le but d'arriver au monochlorophénol; mais ce produit n'a pas paru se former. Les auteurs ont obtenu, par contre, une autre combinaison cristallisée, soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau, et cristallisant dans cette dernière en cristaux semblables à la glace; ils n'en ont pas encore fixé la composition.

Chlorure phényle-sulfureux et cyanure de potassium. — Cette action paraît être purement réductrice, car il se forme principalement du bisulfure de phényle $(C^6H^5)^2S^2$, mais point de cyanure phényle-sulfureux.

Amalgame de sodium et acide chlorophényle-sulfureux. — L'un des auteurs avait annoncé que l'amalgame de sodium est sans action sur l'acide chlorophényle-sulfureux; cette assertion n'est pas justifiée, car, si le contact est assez prolongé, il se forme de l'acide phényle-sulfureux exempt de chlore, ainsi qu'une huile d'une odeur particulière, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et qui n'a pas encore été étudiée.

Études sur le camphre, par M. MALIN (1).

M. Baubigny a fait l'observation que lorsqu'on traite une solution de camphre dans du toluène, chauffée à 90°, par du sodium, celui-ci se substitue à un atome d'hydrogène du camphre pour former la com-

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 201. Février 1868. — Voir la réclamation de M. Baubigny, p. 110.

binaison $C^{10}H^{15}ONa$ qui lui a permis d'obtenir des produits éthylés et acétylés.

D'après les expériences de M. Hlasiwetz et de l'auteur, ce produit ne correspond qu'à une première phase de la réaction. L'auteur a introduit dans une solution bouillante de camphre dans du pétrole des fragments de potassium; la solution brunit et devient épaisse; à ce moment, il se produit des vapeurs blanches et le potassium cesse de se dissoudre. Le potassium non attaqué ayant été enlevé et la partie solide exprimée, celle-ci céda à l'eau une combinaison potassique et laissa une substance camphrée insoluble.

La solution aqueuse, étant évaporée, fournit de beaux cristaux à peu près incolores, très-solubles, non déliquescents, qui perdent de l'eau par la chaleur, en devenant mats. L'acide chlorhydrique sépare de cette solution un acide qui se précipite en flocons blancs caillebottés, qu'on peut purifier par distillation ou par cristallisation dans l'alcool. Par la distillation on obtient une masse cristalline qui présente tous les caractères de l'acide campholique, ainsi que sa composition qui est exprimée par la formule $C^{10}H^{18}O^2$, celle du sel de potassium l'étant par

$$C^{10}H^{17}KO^2.$$

La formation de l'acide campholique qui est due à la fixation d'une molécule d'eau devrait être accompagnée de la production du cymol :

$$2C^{10}H^{16}O = C^{10}H^{18}O^2 + C^{10}H^{14}.$$

Mais l'auteur n'a pas pu constater cette production; le cymol devrait se trouver dans la liqueur exprimée des cristaux et renfermant encore du camphre, accompagné de bornéol, mais il n'en put être retiré ni par distillation, ni par les dissolvants, pas plus que par la transformation en produits nitrés ou par l'oxydation sous l'influence de l'acide chromique. L'auteur a obtenu par cette dernière action quelques milligrammes seulement d'une substance insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et cristallisable, dont il n'a pu déterminer la nature.

Comme M. Baubigny, l'auteur a observé que le sodium, en agissant sur le camphre dissous dans du toluène, donne du bornéol : l'hydrogène, au lieu de se dégager, se porte sur une troisième molécule de camphre :

$$3C^{10}H^{16}O + 2Na = 2C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{18}O.$$

Note préalable sur l'aldéhyde anisique, par M. STAEDELER (1).

Dans la préparation de l'acide anisique par la méthode de MM. Ladenburg et Fitz (2) par l'action de l'acide chromique sur l'anisol, il se dégage des vapeurs qui, par la condensation, donnent des gouttes oléagineuses d'anisol non attaqué et d'aldéhyde anisique. Si l'on emploie un acide sulfurique plus étendu (4 parties et demie d'acide pour 12 parties d'eau, 3 parties de bichromate et 1 partie d'essence d'anis), c'est l'aldéhyde qui prend surtout naissance :

$$\underset{\text{Essence d'anis.}}{\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^6H^4,CH^2}\\ \mathrm{CH^3,C^2H^3}\end{matrix}\right\}} + 3\mathrm{O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CH^3,C^6O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{Aldéhyde anisique.}}{\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^4CO}\\ \mathrm{CH^3\quad H}\end{matrix}\right\}}.$$

On distille aussi longtemps, en renouvelant l'eau, que le liquide passe laiteux. On débarrasse l'aldéhyde de l'anisol en la combinant au bisulfite de sodium.

Le groupe $\mathrm{C^2H^3}$ de l'anisol peut être de l'acétène ou du vinyle, et c'est peut-être à la constitution de ce groupe que sont dues les modifications isomériques de l'anéthol. On pourrait aussi envisager le groupe

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C\,H^2}\\ \mathrm{C^2H^3}\end{matrix}\right\}$$

comme de l'allyle; on aurait alors entre le phénol, l'anisol et l'anéthol les relations

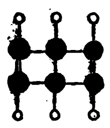
$$\underset{\text{Phénol.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H,C^6H^4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} \qquad \underset{\text{Anisol.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H,C^6H^4}\\ \mathrm{C\,H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} \qquad \underset{\text{Anéthol.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5,C^6H^3}\\ \mathrm{C\,H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}};$$

les modifications de l'anéthol dépendent de la position de l'allyle dans le noyau benzine (3).

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 105, 1868, n° 2.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. v, p. 414 (1865).

(3) L'auteur représente la benzine par le symbole



dans lequel tous les atomes de carbone sont unis entre eux par trois affinités; pour les atomes de carbone du milieu, ils échangent trois atomicités avec trois autres atomes de carbone, tandis que les atomes extérieurs n'échangent ces trois affinités qu'avec deux atomes de carbone. Cette manière de voir permet de rendre compte de l'existence de deux benzines monochlorées et de deux benzines perchlorées isomériques, isomères découverts par M. Jungfleisch, tandis que la

Sur la fermentation gallique, par M. Ph. Van TIEGHEM (1).

1° Le tannin ne se transforme pas à l'abri de l'air.

Une solution aqueuse de tannin ou une infusion de noix de galle filtrée a été placée dans des flacons de manière à les remplir entièrement. On a fait le vide dans ces flacons pendant 24 heures, on y a fait entrer de l'acide carbonique et on les a placés dans une étuve après les avoir soigneusement bouchés. Au bout de quatre mois, le tannin n'avait pas subi d'altération.

2° Le tannin ne se transforme pas au seul contact de l'air.

Si l'on introduit la solution dans une série de ballons à col étiré et recourbé, suivant le procédé de M. Pasteur, et qu'après l'avoir fait bouillir pendant quelques minutes on l'abandonne dans un lieu tranquille, à une température voisine de 25°, le tannin se conserve indéfiniment.

3° Pour que le tannin se transforme, il suffit qu'un mycélium de mucidinée se développe dans sa dissolution.

En effet, si la dissolution reçoit une spore de *Penicilium glaucum* ou d'*Aspergillus glaucus* et qu'elle ait le contact d'une quantité d'oxygène suffisante pour faire germer cette spore et produire un abondant mycélium, l'acide gallique prend naissance. L'air apporte donc à la fois les spores et l'oxygène; il est à la fois véhicule et aliment.

4° La quantité de glucose que l'on retrouve après l'expérience est toujours un peu inférieure à celle qu'indique l'équation qui exprime le dédoublement du tannin, tandis que l'acide gallique y est en totalité. Par conséquent c'est au sucre du tannin que le mycélium prend les aliments hydrocarbonés nécessaires à sa vie.

Pour que le dédoublement s'opère, il faut que la plante se développe dans la dissolution, et alors son poids n'est guère que les 2/1000 du poids du tannin. Lorsque, au contraire, le végétal s'étale à la surface et y fructifie en couche épaisse, il brûle en exhalant de grandes quantités d'acide carbonique, et dans ce cas le poids de la plante peut atteindre le dixième du poids de tannin détruit.

5° Si on introduit dans une solution de tannin un mycélium abondant extrait d'une fermentation en activité, et qu'on mette le liquide à l'abri de l'air, il reste inaltéré. La même impuissance se remarque

théorie de M. Kékulé n'en rend pas compte. On prévoit aussi par là l'existence de deux phénols; dans le phénol ordinaire, le groupe hydroxyle est évidemment uni à un des quatre atomes de carbone extérieurs.

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1091 (1867).

quand on broie le mycélium avec un peu d'eau, et si l'on ajoute le suc filtré à une solution de tannin sur laquelle on fait ensuite le vide.

Ainsi la plante n'agit que par le fait même de son développement et nullement par l'action chimique des liquides qu'elle renferme, et il ne saurait être question dans ce cas de ferment soluble d'aucune sorte, ni préexistant dans la noix de galle, ni contemporain de la vie du mycélium, ni postérieur à sa destruction ; c'est la nutrition seule qui provoque le dédoublement.

En résumé, la transformation du tannin en présence de l'air est un phénomène corrélatif de la vie et du développement d'un être organisé. La plante a besoin, pour vivre, de l'oxygène de l'air. Dans les fermentations ordinaires le ferment prend l'oxygène à la substance fermentescible, qui se résout alors en groupements nouveaux, tandis que dans celle-ci ce n'est pas l'oxygène, c'est le sucre que le ferment enlève au tannin, parce que lui seul peut fournir l'aliment hydrocarboné indispensable à la constitution de ses tissus.

Sur le dibromure de cholestérine, par MM. MOLDEHAUER et WISLICENUS (1).

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution de cholestérine pure dans le sulfure de carbone, jusqu'à ce que le brome ne soit plus décoloré, on obtient un dibromure de cholestérine $\text{Ɛ}^{26}H^{44}\text{Θ}Br^{2}$, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther. Ce bibromure forme de fines aiguilles insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et facilement solubles dans l'éther. L'hydrogène naissant, produit par l'amalgame de sodium, lui enlève le brome sans s'y substituer, en régénérant la cholestérine. La cholestérine elle-même n'est pas attaquée par l'amalgame de sodium.

Action de la potasse sur l'albumine, par M. R. THEILE (2).

L'albumine peut être chauffée à 130° sans se décomposer, elle perd seulement 12,76 p. % d'eau. L'auteur a fait des analyses d'albumine et a trouvé C = 53,98 à 54,4 p. %; H = 7,5 à 7,6; Az = 14,24 à 14,15; S = 1,93; O = 22,34. Les cendres (2,30 p. %) renfermaient 2,62 p. % de silice; 1,08 p. % de chlore; 14,21 de soude; 5,84 d'acide phosphorique; 8,21 de phosphate de fer; 12,22 de phosphate d'alumine;

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 122.

(2) *Jena'sche Zeitschrift*, 1867, p. 147. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 125.

11,0 de chaux; 6,9 de magnésie, et 4,97 d'acide phosphorique; elles renfermaient en outre encore 18,77 p. $^0/_0$ de charbon. L'auteur admet que le blanc d'œuf renferme quatre équivalents d'eau, dont 2 se dégagent à 100° et les 2 autres à 130°.

En agissant sur la *vitelline*, la potasse produit une substance précipitable en flocons par l'acide sulfurique étendu; de la leucine; de la tyrosine; une matière soluble dans l'alcool, et une autre insoluble. 40 grammes de vitelline ont donné $0^{gr},2$ de leucine et de tyrosine; à cet effet, $43^{gr},57$ de vitelline furent mis en digestion avec 75 grammes de potasse et 250^{cc} d'eau, pendant 4 semaines, à 50°; la liqueur neutralisée par l'acide sulfurique donna $0^{gr}039$ d'un précipité floconneux. La solution évaporée à sec fut traitée par l'éther, qui lui enleva une substance cristallisable, provenant sans doute de la matière grasse. L'alcool *absolu* enleva alors au résidu une substance brune, et l'alcool à 80 centièmes, la leucine et la tyrosine. En outre, toutes les solutions alcooliques laissaient déposer une masse brune soluble dans l'alcool absolu, d'où elle cristallisait en cristaux déliquescents renfermant $C^8H^9AzO^7$ et donnant des précipités blancs avec les azotates d'argent et de mercure, ainsi qu'avec le sous-acétate de plomb, l'eau de baryte et la soude, et un précipité jaune avec le chlorure de platine. La portion insoluble dans l'alcool absolu, cristallise dans l'eau, précipite le nitrate d'argent et paraît renfermer $C^8H^9AzO^4$.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Note sur la respiration des plantes aquatiques, par M. Van TIEGHEM (1).

L'appareil végétatif des phanérogames aquatiques est parcouru dans toute sa longueur par un système de canaux aérifères; une atmosphère intérieure s'étend ainsi des feuilles à l'extrémité des racines. Or, comme les feuilles et les racines adventives de la partie inférieure du végétal se détruisent peu à peu, tandis qu'une foule de petits animaux rongent le tissu, il en résulte que le système lacunaire est ouvert en plusieurs points.

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 867 (1867).

Si l'on expose au soleil, dans de l'eau chargée de gaz carbonique, un plant ramifié d'*Elodea canadensis* par exemple, on voit, au bout de quelques instants, s'échapper par chacune de ces ouvertures accidentelles un courant continu de bulles gazeuses qui s'accélère d'abord, puis se soutient avec une constance parfaite tant que dure l'action directe de la lumière solaire. Le gaz dégagé contient environ 1/10 d'azote et 9/10 d'oxygène. Aucune bulle n'apparaît pendant tout ce temps, ni sur les feuilles intactes, ni sur aucun point non troué de la surface; donc c'est dans le système lacunaire que se rend tout l'oxygène formé par les cellules vertes sous l'influence du soleil, et l'écoulement varie avec la situation des orifices d'écoulement; le gaz remonte la tige si l'ouverture est au sommet, il la descend au contraire si elle est à la base.

Lorsqu'on a soin de se mettre à l'abri des réflexions produites par les nuages, le végétal ne dégage pas d'oxygène tant que la lumière solaire directe n'a pas frappé la plante. La lumière diffuse est donc impuissante à provoquer dans ce végétal une réduction sensible d'acide carbonique. Ce résultat s'explique d'ailleurs par la constitution même de la lumière diffuse, que M. Roscoë a montré être très-pauvre en radiations jaunes et rouges, les seules qui, absorbées par la chlorophylle, soient transformées par elle en un travail chimique équivalant à la réduction de l'acide carbonique.

L'auteur commença par placer au soleil pendant trois heures un plant ramifié d'*Elodea*, puis il remplaça cette action par celle de la lumière diffuse. Il constata que le dégagement d'oxygène ne cessait que *neuf* heures après la fin de l'insolation.

Le même résultat ayant été observé avec le *Ceratophyllum demersum*, le *Potamogeton lucens*, le *Vallisneria spiralis*, l'auteur en conclut que la lumière diffuse, incapable de provoquer la décomposition de l'acide carbonique dans les plantes submergées, peut cependant prolonger le phénomène respiratoire une fois qu'il a été commencé par la lumière solaire directe.

Les mêmes végétaux, ayant été exposés pendant une heure au plus à l'action directe du soleil, furent portés dans l'obscurité. On observa que le courant d'oxygène continuait et ne s'arrêtait qu'après plus de *trois* heures. En conséquence la réduction de l'acide carbonique, une fois commencée par la lumière solaire directe, se continue dans l'obscurité pendant un temps fort long. Mais comme ce temps est de beaucoup inférieur à celui de la prolongation à la lumière diffuse, il en résulte que cette lumière possède réellement par elle-même un effet continuateur.

La force vive de la lumière peut donc se fixer dans les plantes vivantes pour agir après coup dans l'obscurité, et s'épuiser peu à peu, en se transformant en un travail chimique équivalent.

Sur le mouvement des gaz dans les plantes aquatiques, par M. G. LECHARTIER (1).

Il résulte de ce travail que, indépendamment des gaz qui peuvent être puisés dans l'eau par les feuilles, il y a des gaz qui sont absorbés soit par les racines, soit par la tige, et qui traversent la plante pour être exhalés par les feuilles.

L'auteur est arrivé aux mêmes résultats que M. Van Tieghem au sujet de l'influence de la lumière diffuse sur le dégagement de l'oxygène provenant de l'acide carbonique réduit par les parties vertes des végétaux.

Le dégagement de gaz produit par les végétaux aquatiques est très-rapide; ainsi un pied de *Nymphœa* a produit en 15 minutes 600 centimètres cubes de gaz; pour obtenir ce résultat, il faut placer l'extrémité de la plante dans un tube plein d'eau, de façon qu'elle se trouve au-dessus du niveau extérieur de l'eau, et la totalité du gaz sorti de la plante, en moins de 45 minutes, s'est élevée à 1 $^1/_2$ litre.

Il résulte des analyses de l'auteur que le gaz contenu dans la tige des *Nymphœa* est plus riche en acide carbonique que le gaz renfermé dans le pétiole. A un même point de l'intérieur de la plante, la proportion d'acide carbonique diminue et celle de l'oxygène augmente, à mesure que l'action solaire s'est prolongée plus longtemps; mais la même différence de composition s'observe toujours entre le gaz sorti du pétiole et celui qui s'est dégagé des parties les plus profondes. La proportion d'oxygène est faible, plus faible même que dans l'air atmosphérique; ces analyses montrent donc que les gaz ont été puisés dans les couches profondes et vaseuses de l'eau.

Tissu ou trame de cellulose extrait directement d'un épiderme, par M. PAYEN (2).

Dans les différentes recherches de l'auteur sur les développements des végétaux, il a fait connaître un grand nombre d'exemples où la trame des cellules de divers tissus, d'abord facile à extraire avec ses formes primitives, et douée des propriétés ainsi que de la composition

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1087 (1867).
(2) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 609 (1868).

élémentaire de la cellulose, peut, soit immédiatement, soit avec les progrès de la végétation, être injectée de substances organiques et minérales qui masquent ses propriétés caractéristiques.

Dès que des matières azotées, grasses et salines, ont ainsi pénétré les parois des cellules dans toute leur épaisseur, il devient tellement difficile d'éliminer ces substances étrangères, que l'on a cru voir dans ce mélange intime une substance organique particulière, dont la cellulose, disait-on, ne faisait pas partie; on a cru même y voir un principe immédiat nouveau.

Lorsque, par l'analyse, l'auteur est parvenu, comme Mitscherlich plus tard, à extraire de l'épiderme des plantes un principe immédiat, identique par sa composition et ses propriétés avec la cellulose, mais désagrégé et amorphe, on pouvait croire et dire que c'était là un produit des transformations effectuées par les réactifs énergiques dont il avait fait usage.

Ce fut afin de chercher à lever ces objections, ou d'en constater la justesse, que M. Payen entreprit d'extraire d'un épiderme la cellulose inaltérée, conservant ses formes primitives, sa structure, sa composition et ses propriétés, à l'aide des procédés et des réactifs qui, dans des conditions égales, n'altéraient en rien la cellulose elle-même, formant des fibres textiles ou des cellules non injectées ni incrustées. Ce fut en réfléchissant à la difficulté de faire pénétrer rapidement les dissolvants concentrés dans toute l'épaisseur des parois sans attaquer et désagréger les parties superficielles, que l'auteur fut conduit à essayer d'affaiblir ces dissolvants, de prolonger et d'épuiser graduellement leur action.

Dans la première quinzaine de janvier 1868, profitant des basses températures durant plusieurs journées, l'auteur a soumis à une congélation complète plusieurs tubercules de pommes de terre d'une variété (*Chardon*) à épiderme plus résistant que celui de quelques autres variétés.

Cet épiderme fut facile à enlever après le dégel des tubercules; on le soumit successivement à l'action de l'eau acidulée par 0,04 d'acide chlorhydrique réel, pendant huit jours, et à des lavages pour enlever notamment tout le phosphate de chaux, puis à l'acide acétique étendu de 5 volumes d'eau pendant deux jours, enfin au même acide plus concentré durant sept jours. Après des lavages complets et l'égouttage, on ajouta une solution de potasse à 0,1, entretenue dans une étuve à la température variant en vingt-quatre heures de + 30 à + 70 degrés centésimaux. Cette solution fut renouvelée dans les mêmes conditions,

à des intervalles égaux, cinq fois du 10 février au 5 mars. Cette fois seulement le liquide n'avait pris aucune coloration ; après de nouveaux lavages à l'eau distillée et égouttage, on immergea les membranes dans l'acide acétique à 8 degrés pendant cinq jours, la température variant chaque jour en vingt-quatre heures entre + 25 et + 50 degrés centésimaux. On termina par des lavages complets par l'eau distillée, à laquelle ont fit succéder immédiatement des traitements par l'alcool anhydre trois fois renouvelé, par l'éther qui fut enlevé à son tour à l'aide de l'alcool, puis de lavages à l'eau.

Les membranes étaient alors devenues très-souples et blanches, légèrement nacrées; sans doute leur pureté ne pouvait encore être considérée comme absolue, car chacun des réactifs, à sa dernière application, avait encore enlevé des traces sensibles des substances organiques ou minérales graduellement extraites du tissu épidermique; mais celui-ci, examiné sous le microscope, ne manifestait aucun signe d'altération; quelques grandes cellules bien moins résistantes du tissu interne, laissées comme témoins, n'étaient pas sensiblement attaquées.

Un minime lambeau du tissu épidermique ainsi épuré et tout humide, observé au microscope, mis en contact avec une solution aqueuse légèrement alcoolisée d'iode, puis successivement avec trois gouttes d'acide sulfurique à 60 degrés, offrit peu à peu la teinte bleu-indigo que manifeste la cellulose membraniforme épurée (1). Au bout d'une heure et après quarante-huit heures, les cellules alors disjointes de cette membrane épidermique se maintenaient teintes en bleu intense, tandis que dans de semblables conditions l'épiderme à l'état naturel résiste et présente une coloration d'un jaune orangé rabattu ou brun. Ces membranes épidermiques épurées étaient entièrement solubles dans le réactif de Schweitzer, d'où l'acide chlorhydrique précipitait la cellulose pure amorphe. Ainsi donc, la cellulose débarrassée lentement par des réactions ménagées, qui ne pouvaient changer sa constitution propre, avait repris ses propriétés caractéristiques et sa composition normale : $C^6H^{10}O^5$.

Le succès obtenu en appliquant la méthode nouvelle à l'une des membranes les plus difficiles à épurer de toutes les matières étrangères à la cellulose qui en forme évidemment la trame, ne pouvait que confirmer l'espérance d'extraire une semblable trame de la cuticule

(1) Quelques cellules montraient une teinte jaune-orangé faible, qui disparut bientôt à mesure que dans cette partie même de la membrane prédominait la coloration bleue caractérisant la cellulose.

épidermique des tiges, des feuilles et des fruits. On a commencé cette étude en séparant d'abord, par les moyens les plus simples et les réactifs les plus inoffensifs pour la cellulose, l'épiderme d'un *Cereus Peruvianus* en trois parties parfaitement distinctes : la cuticule, les cellules épidermiques sous-jacentes et les pectates interposés entre de fines lamelles de cellulose dans toute l'épaisseur des parois des cellules où pénètrent les canalicules; ces pectates forment aussi la substance qui agglutine ces cellules entre elles et avec la cuticule. Il suffit, pour effectuer cette séparation, d'enlever d'abord mécaniquement le tissu utriculaire qui renferme les granules verts; de tenir immergé, pendant huit jours, l'épiderme entier dans l'eau, acidulée par 0,04 d'acide chlorhydrique réel; on lave à épuisement, on immerge dans l'eau ammoniacale qui, formant un pectate d'ammoniaque soluble, disloque à l'instant même les trois éléments du tissu; les cellules, avec les prolongements de leur paroi interne qui constituaient les canalicules clos, se tiennent en suspension dans le liquide avec les corpuscules azotés qu'ils renferment; la cuticule seule conserve sa forme en une membrane continue; on isole la solution incolore par un simple tamisage; les cellules sont ensuite séparées de la cuticule par des lévigations soigneusement répétées.

Le pectate d'ammoniaque peut être transformé par le chlorure de calcium, qui forme un pectate de chaux gélatineux, ou par l'acide chlorhydrique, qui met en liberté l'acide pectique sous forme de gelée incolore, diaphane; les cellules épurées offrent, comme l'auteur l'a démontré, la composition et les propriétés de la cellulose; quant à la cuticule épidermique, elle sera soumise à la nouvelle méthode d'épuration qui a si bien réussi pour l'épiderme des tubercules, et l'auteur fera connaître le résultat, quel qu'il soit, de ces tentatives.

Son intention est de soumettre aux mêmes épreuves décisives la cuticule des fibres ou cellules ligneuses dont il avait indiqué, avant 1859, la présence, les formes et la résistance à l'acide sulfurique, plus grande que celle des cellules qu'elle enveloppe (*Précis de Chimie industrielle*, 4e édit., t. II, p. 13 et *fig*. 8, *Pl*. XVIII) (1), en même temps qu'il rappelait la nature complexe, la plus grande teneur en carbone et l'excès d'hydrogène des matières organiques incrustantes.

On sait, d'après les recherches de l'auteur sur la fabrication du papier avec la cellulose fibreuse du bois, ajoutée en proportion de 20 à 80 pour 100 aux pâtes de fibres textiles, qu'en traitant à la température de

(1) Les observations récentes de MM. Fremy et Terreil sur ce point ajoutent une confirmation précieuse à ces observations.

100 degrés les tissus ligneux, pendant douze heures, par l'acide chlorhydrique usuel étendu de 10 parties d'eau, MM. Bachet et Machard étaient parvenus à transformer en glucose, puis par la fermentation en alcool, la cellulose spongieuse renfermant les matières incrustantes. On ménageait ainsi la cellulose périphérique plus résistante pour la formation des pâtes à papier, tandis que d'autres procédés, peut-être aussi économiques, permettent d'extraire dans de vastes exploitations manufacturières, en France, en Amérique et en Allemagne, la cellulose fibreuse du bois de peuplier, des conifères, etc.

On se propose de soumettre les tissus ligneux au même traitement, suivant la méthode nouvelle, en évitant tout emploi d'agents chimiques trop énergiques, tels que le chlore et l'acide azotique, en vue d'extraire la cellulose normale sans la moindre altération, avec sa structure, sa composition et ses propriétés, et d'essayer de répondre ainsi à quelques objections qui persistent encore, malgré les grandes démonstrations expérimentales précitées.

En renonçant ainsi aux réactifs énergiques, le but principal de l'auteur est d'extraire, outre plusieurs principes immédiats tels qu'ils existent dans les tissus, la cellulose inaltérée de divers organismes des végétaux où sa présence était encore contestée.

Malgré quelque altération variable et inévitable lorsqu'on fait usage du chlore, les proportions de cellulose observées entre 40 et 60 centièmes dans les différents bois se rapprochent beaucoup ou se confondent même pour une des essences forestières avec les proportions trouvées par MM. Fremy et Terreil, qui, d'ailleurs, entrant dans une voie différente, ont indiqué déjà plusieurs faits intéressants.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Fabrication de la soude, par M. Albert UNGERER (1).

Si l'on ajoute à une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque une quantité équivalente de chlorure de sodium et qu'on fasse bouillir le tout, il y a double décomposition; le sulfate de soude se dépose et peut être retiré, au fur et à mesure, de la solution ; quant au sel ammoniac on l'obtient en presque totalité par le refroidissement de la

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 140.

liqueur; les eaux mères soumises à l'évaporation abandonnent de nouveau du sulfate de soude; en un mot, la séparation des deux produits ne présente aucune difficulté.

Si maintenant on dissout ce sulfate de soude dans l'eau et si on y ajoute de la strontiane caustique, il se forme du sulfate de strontiane insoluble et une solution très-pure de soude caustique.

Le sel ammoniac peut être facilement transformé en carbonate d'ammoniaque, et ce dernier sel mis en digestion à chaud avec le sulfate de strontiane produit d'une part du carbonate de strontiane, et de l'autre régénère le sulfate d'ammoniaque qui rentre directement dans la fabrication.

Quant au carbonate de strontiane, on le mélange de charbon et on le soumet à une température élevée en même temps qu'on y dirige un courant de vapeur d'eau : la décomposition est très-facile.

On voit que, dans cette fabrication, on régénère tous les produits présentant une certaine valeur; la dépense, en dehors des pertes inévitables dans toute exploitation industrielle, consiste exclusivement en sel et en chaux.

La décomposition du sulfate de strontiane par le carbonate d'ammoniaque n'est, à la vérité, pas tout à fait complète, comme cela est généralement admis, et il en résulte que la soude renferme une petite quantité de sulfure de strontium; mais si l'on tient à une pureté absolue il est facile de se débarrasser de ce produit, soit par cristallisation, soit par décomposition.

Ce procédé, d'après l'auteur, est notablement plus économique que celui de Leblanc.

L'emploi de la strontiane en place de la baryte (dont la fabrication industrielle a été l'objet de si nombreuses recherches) présente de sérieux avantages : d'abord la possibilité de transformer le sulfate de strontiane en carbonate par simple digestion avec le carbonate d'ammoniaque, et ensuite la facilité avec laquelle le carbonate de strontiane perd son acide carbonique.

Le prix de la strontianite ne dépasse que de fort peu celui de la withérite.

Note. — Chacun sait que la transformation du sulfate de soude en carbonate, sans passer par le procédé Leblanc, est un des *desiderata* de la chimie technologique : le procédé le plus simple est, sans doute, celui auquel l'auteur fait allusion et qui consisterait à décomposer le sulfate par la baryte; le sulfate de baryte obtenu serait transformé en sulfure, ce dernier en carbonate et le carbonate en hydrate. Telle

est la marche la plus rationnelle; c'est aussi celle qu'ont suivie tous les expérimentateurs, et en dernier lieu, si nous ne nous trompons, M. Rivière, de Rouen, auquel la Société industrielle de Mulhouse a décerné une récompense à titre d'encouragement. La grande difficulté contre laquelle on a toujours eu à lutter et qui n'est pas encore vaincue est la transformation du carbonate en hydrate. Si, comme le dit M. Ungerer, le carbonate de strontiane se décompose si aisément, il est probable que son procédé ne tardera pas à se généraliser; mais son travail étant daté de mars 1867, nous craignons que quelque nouvelle difficulté ne se soit présentée. Ch. L.

Utilisation des cendres et du coke des usines à gaz, par M. O. WAGNER (1).

L'auteur utilise les cendres et le coke des usines à gaz, pour la fabrication des briques.

Les cendres, telles qu'elles sortent des fours à gaz, sont étalées sur une surface plane, après un concassage tel que les morceaux ne dépassent pas 0m,05; puis on y mélange 1/10 environ de chaux éteinte et une quantité d'eau telle que la masse soit légèrement humide : le tout est malaxé, puis abandonné à lui-même pendant un jour ou deux, et lorsqu'il a pris la consistance nécessaire au moulage, on le met en forme au moyen d'une presse : les briques ainsi préparées sont portées au séchoir sur des planchettes. Après quelques jours de repos, une fois qu'elles ont pris une certaine dureté, on enlève les planchettes, et on lisse les surfaces. Après huit à quatorze jours, les briques sont suffisamment sèches pour pouvoir être employées : il est bon d'éviter un séchage trop rapide, et pour cela, d'établir le chantier de séchage au nord des bâtiments d'exploitation.

Les briques préparées par ce procédé peuvent, sans inconvénient, avoir jusqu'à 0m,08 et même 0m,11 d'épaisseur : elles forment des murs légers et très-secs, et peuvent même être utilisées pour murs de parement, sans enduit ou badigeon.

Fabrication de fils dorés, par M. HÉLOUIS (2).

Jusqu'ici les fils dorés ont été fabriqués avec le cuivre ou l'argent pur : ces métaux sont tréfilés, puis recouverts d'une couche d'or par voie électrique. L'or est complétement inattaquable par les sulfures

(1) *Annales du génie civil*, mai 1868, p. 353.

(2) Rapport de M. Debray : *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, avril 1868, p. 201.

et l'acide sulfhydrique, mais pour qu'il protége contre ces agents le cuivre et l'argent, il faudrait lui donner une épaisseur considérable : il en résulte que les fils dorés fabriqués jusqu'ici ne conservent leur éclat que fort peu de temps.

Or, parmi les métaux usuels, le platine, l'or et l'aluminium seuls possèdent la propriété de ne pas noircir sous des influences sulfureuses. — L'or est trop cher pour qu'on puisse songer à en faire des fils pleins. — L'aluminium ne peut être doré facilement qu'avec l'intermédiaire du cuivre. — Reste le platine : c'est à lui que M. Hélouis a eu recours, et il est arrivé à des résultats tellement satisfaisants que, non-seulement son fil platiné et doré est beaucoup plus économique que le fil d'argent doré, mais qu'il permet de remplacer avantageusement dans les galons? et les passementeries, la soie autour de laquelle on enroulait des fils dorés, par des fils entièrement métalliques, qui sont plus durables, plus beaux, et qui possèdent une valeur intrinsèque de beaucoup supérieure.

M. Hélouis, ayant observé qu'il suffit d'une couche de platine extrêmement faible pour préserver le cuivre des émanations sulfureuses, eut recours au procédé suivant, qui est devenu entièrement pratique et qui tourne d'une façon ingénieuse la difficulté relative au prix du platine (un fil de platine possédant une valeur huit fois plus considérable qu'un fil d'argent de même grosseur et de même diamètre).

Il fait entrer à force une tige de cuivre dans un anneau de platine chauffé ; la contraction éprouvée par le platine pendant le refroidissement détermine son adhérence avec le cuivre : les deux métaux peuvent alors être tréfilés sans se séparer. La dorure du platine s'effectue ensuite par les procédés ordinaires.

Le fil de M. Hélouis est donc un fil de cuivre platiné et doré.

Mastic pour fixer le laiton sur le verre, par M. PUSCHER (1).

L'auteur recommande comme un mastic excellent, par exemple, pour fixer les becs en laiton sur les réservoirs en verre de lampes à pétrole, la préparation suivante : on fait bouillir dans 5 parties d'eau, 1 partie de soude caustique et 3 parties de colophane, puis on y ajoute 3 parties de plâtre.

Ce mastic durcit après une demi-heure environ : on peut retarder son durcissement en remplaçant le plâtre par du blanc de zinc, de la céruse ou de la chaux éteinte. Cette préparation possède une puis-

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 500.

sance d'adhésion très-grande, elle supporte bien la chaleur, est inattaquable par le pétrole, et ne l'est que superficiellement par l'eau.

Perfectionnements dans la dorure du verre, d'après le procédé Vernicke, par M. BOETTGER (1).

L'auteur a cherché à rendre ce procédé aussi pratique que possible en n'employant que des produits commerciaux : il a réussi à opérer la dorure à la température ordinaire et dans l'espace de quelques minutes.

La solution d'or est préparée en dissolvant 1 gramme d'or dans l'eau régale : le chlorure d'or, aussi neutre que possible, est dissous dans 120 centimètres cubes d'eau distillée.

La solution alcaline consiste en une dissolution de 6 grammes d'hydrate de soude dans 100 centimètres cubes d'eau.

Enfin, la liqueur réductrice est préparée en dissolvant 2 grammes de glucose dans 24 centimètres cubes d'eau distillée, et ajoutant 24 centimètres cubes d'alcool à 80 centièmes et 24 centimètres cubes d'aldéhyde commerciale à 0,870. Il est bon de ne préparer cette liqueur qu'au fur et à mesure des besoins.

On mélange 4 volumes de la solution d'or, 1 volume de la solution alcaline, 1/16 de volume de la liqueur réductrice, et on verse ce mélange dans le vase à dorer, qu'on ne remplit qu'à moitié, mais dont toute la surface intérieure doit, par une agitation convenable, être mise en contact avec la liqueur.

Sur le procédé de cuivrage de M. Weil, par M. KUNHEIM (2).

Dans ce procédé, les objets de fer ou de fonte, destinés à être cuivrés, sont débarrassés de rouille par un passage de 5 à 10 minutes dans un bain à 2 p. % d'acide chlorhydrique ; après qu'on les a retirés de ce bain, on les frotte pendant une demi-heure avec une brosse et du sable, puis on les lave à l'eau et on les abandonne encore pendant une demi-heure dans un bain d'eau, de manière à enlever les dernières traces d'acide.

La pièce est alors entourée d'un circuit de fils de zinc, séparés les uns des autres d'environ 15 centimètres.

La solution cuivrique est formée de 10 litres d'eau, de 800 grammes de soude caustique, de 1,500 grammes de sel de seignette, et de 350

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 288.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 286.

grammes de sulfate de cuivre; elle pèse 19° B.; elle conserve toute sa puissance tant que l'on remplace par de nouveau cuivre celui qui s'est déposé ; selon le degré d'épaisseur qu'on veut donner à la couche de cuivre, on prolonge le contact pendant 3, 12, 24 et même 72 heures; puis on retire l'objet, on le lave d'abord avec une eau très-faiblement acidulée d'acide sulfurique, soit 1/10 p. %, puis avec de l'eau pure jusqu'à complète neutralité.

Les cuves destinées au cuivrage sont en bois imprégné de gutta-percha et recouvertes d'un couvercle en bois.

La pièce cuivrée est, après le lavage, séchée dans une étuve à 50°, et, après ces diverses opérations, elle est terminée lorsqu'elle ne doit pas être exposée aux intempéries de l'air, et n'est destinée qu'à l'économie domestique.

Le bronzage se donne soit avec le sulfure de sodium, soit également par voie galvanique; si, en effet, on fait usage d'une solution renfermant 2 à 3 fois plus de cuivre qu'il n'est indiqué plus haut, on produit successivement l'orangé, le blanc d'argent, le jaune clair, le jaune d'or, le cramoisi, le vert, le brun et le bronze foncé : aussitôt que la nuance voulue est obtenue, on retire du bain, on lave à l'eau acidulée et on sèche à 50°.

Pour les objets destinés à être exposés à l'air ou au contact de l'eau de mer, il faudrait, pour obtenir un cuivrage assez épais, les abandonner dans le premier bain pendant 3 à 4 semaines ; aussi, pour ces emplois, opère-t-on d'une autre manière : on cuivre dans le premier bain pendant 12 à 18 heures, puis on lave à l'eau chaude, et on porte les objets dans un bain ordinaire de sulfate de cuivre.

La pratique a montré qu'en raison de la parfaite adhérence du cuivre sur le fer, une épaisseur de 1/10 à 2/10 de millimètres est tout à fait suffisante pour les objets destinés à être exposés à l'air. L'économie seule du cuivre rend déjà ce procédé bien plus avantageux que celui d'Oudry.

On sait que ce dernier procédé consiste à recouvrir le fer, convenablement nettoyé, de plusieurs couches de minium, puis d'une couche de gomme laque dissoute dans la benzine, et de rendre ensuite les surfaces conductrices au moyen de plombagine : le cuivrage se fait au moyen d'une pile dans un bain acide de sulfate de cuivre. Mais la couche de cuivre ainsi déposée n'a aucune adhérence sur le fer : en faisant une incision jusqu'au fer, on peut parfaitement enlever la couche de cuivre; aussi cette dernière doit-elle, pour être protectrice, avoir une épaisseur quatre fois plus grande dans le procédé Oudry que

dans le procédé Weil. En outre, le procédé Oudry présente ce grave inconvénient que, en raison des divers enduits dont on est obligé de recouvrir le fer ou la fonte, la finesse des détails est considérablement altérée.

Un autre avantage du procédé Weil consiste en ce que le dépôt de cuivre se fait toujours uniformément, ce qui n'est pas le cas même dans le procédé d'Elkington, qui consiste, comme on le sait, dans l'emploi des cyanures de cuivre et de potassium. Ce procédé est très-bon pour de petits objets, mais on ne peut l'utiliser pour de grosses pièces, parce qu'après le décapage il se forme immédiatement à la surface du métal une couche d'oxyde si mince que souvent on ne la voit pas, mais suffisante pour que le cuivrage se fasse irrégulièrement ou qu'il ne soit pas adhérent. Du reste, le prix élevé du procédé Elkington s'oppose à son emploi dans la plupart des cas.

Procédé pour platiner le cuivre, le laiton, etc., par M. BOETTGER (1).

Ces différents métaux peuvent être aisément recouverts d'une couche brillante de platine, au moyen de la liqueur suivante : on ajoute à une solution de chlorure de platine, du carbonate de soude pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus d'effervescence, puis une petite proportion de glucose, et enfin du sel marin en quantité suffisante pour que le platine en se déposant prenne l'aspect blanc métallique : si l'on n'ajoute pas assez de sel, le précipité sera noir.

S'agit-il de platiner à la fois un grand nombre de petits objets, comme, par exemple, des clous de cuivre, des épingles de laiton, etc., il suffira de les placer dans une sorte de tamis en zinc et de porter le tout dans la solution platinique, chauffée à 60° ; l'opération est terminée en peu d'instants, et l'on n'a plus qu'à laver les objets et à les sécher dans de la sciure de bois.

Procédés de dorure, anciennement employés ; dorure de M. Masselotte, par M. BARRAL (2).

Le rapport de M. Barral renferme un grand nombre de détails techniques qu'il nous paraît intéressant de reproduire ici, parce que si les anciens procédés de dorure ont été fréquemment décrits, ils ne l'ont généralement pas été d'une façon assez détaillée pour faire com-

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 252.

(2) *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, mars 1868, p. 129.

prendre toutes les difficultés qui y sont inhérentes et qu'un manipulateur habile doit pouvoir vaincre.

Les pièces à dorer sont d'abord soumises à un recuit dans le but de détruire les matières grasses dont elles peuvent être souillées, et d'autre part, d'oxyder une partie du cuivre et une forte proportion du zinc que contiennent tous les bronzes. Puis on *déroche*, c'est-à-dire qu'on les débarrasse des oxydes ainsi formés, par deux passages successifs, l'un en acide sulfurique étendu, l'autre en acide nitrique concentré : le bronze déroché ne contient presque pas de zinc à sa surface, condition essentielle pour que le mercure puisse, dans les opérations suivantes, être facilement éliminé.

Avant de commencer la dorure proprement dite, et afin que l'adhérence de l'amalgame soit parfaite, on *avive* la pièce au moyen d'une couche très-mince de mercure, que l'on obtient en recouvrant les surfaces, avec le *gratte-boesse* (1), d'une solution de nitrate de mercure (1 gramme de mercure, dissous dans 2 gr. 1/2 d'acide nitrique et étendu de 1,000 gr. d'eau).

Le mercure se précipite immédiatement et communique au bronze une teinte ardoisée. A ce moment l'ouvrier prend au bout de son gratte-boesse de l'amalgame d'or (obtenu en chauffant au rouge sombre une partie d'or en feuilles et allié à 15 millièmes d'argent, avec huit parties de mercure; lorsque l'or est dissous, on verse la matière dans l'eau froide : l'amalgame d'or est pâteux et peut être aisément pétri avec les doigts), et l'étend le plus régulièrement possible sur les parties recouvertes de mercure; puis la pièce est lavée à l'eau claire; elle est prête alors à passer à la forge pour volatiliser le mercure; mais on n'obtiendrait que des résultats imparfaits si, avant de décomposer l'alliage, on n'avait soin de chauffer la pièce à plusieurs reprises à une température un peu supérieure à celle de l'eau bouillante, et de profiter de ce moment auquel l'amalgame est assez liquide pour l'étendre bien uniformément sur toutes les surfaces de l'objet à dorer et le forcer à pénétrer dans tous ses détails : sans cette précaution la dorure est toujours très-inégale.

Le passage à la forge a pour but de volatiliser le mercure, qui abandonne alors à la surface du bronze l'or auquel il était allié : cette phase de la dorure est, malgré toutes les précautions dont on s'entoure, très-dangereuse et amène des accidents toxiques très-rapides; aussi est-il

(1) On désigne sous ce nom une sorte de pinceau fait avec du fil de laiton très-fin et non recuit.

indispensable de ne faire faire ce travail au même ouvrier que pendant peu de jours.

La pièce ainsi travaillée présente un aspect terne qu'on fait disparaître par une surchauffe destinée à enlever les dernières traces de mercure : la teinte arrive bientôt au jaune d'ocre, et l'or est alors définitivement constitué seul sur le bronze. Pour lui donner l'éclat et le brillant qu'il est loin de posséder à ce moment, on soumet la pièce au gratte-boessage dans un bassin rempli d'eau de réglisse ; on la réchauffe ; puis on procède à la *mise en couleur* qui doit rehausser le ton de l'or.

La couleur se compose de sanguine et de divers sels acides qu'on applique au pinceau (le mélange suivant est très-généralement employé : 30 p. d'alun, 30 p. de salpêtre, 8 p. de sulfate de zinc, 1 p. de sel marin, 1 p. de sulfate de fer, 30 p. d'ocre rouge); la pièce recouverte de la couleur est chauffée une dernière fois à 130°, puis, après avoir été vivement éteinte à l'eau froide, elle est plongée dans de l'eau acidulée d'acide azotique : un dernier lavage à l'eau froide, puis la dessiccation à la sciure de bois, terminent cette série d'opérations. Il ne reste plus maintenant, pour produire le brillant, qu'à *brunir* les pièces, opération qui se fait soit à l'aide de pierres dures, agate, etc., soit au moyen d'outils en acier poli.

Ces divers traitements ont pour but d'enlever de la surface de l'objet les traces d'oxydes métalliques qu'il renferme encore et qui nuisent à l'éclat de l'or.

Les détails qui précèdent donnent le moyen de produire l'or brillant ; pour produire l'or mat, on opère très-différemment : le *matage* est une opération très-délicate et qui nécessite de la part de l'ouvrier une grande expérience. — Après le gratte-boessage dans l'eau de réglisse, et la dessiccation, on applique au pinceau, sur les parties qui doivent être brunies ou qui ne sont pas dorées, une réserve faite au moyen de blanc d'Espagne et d'eau de gomme, et on laisse sécher devant le feu. Puis on fixe les pièces au moyen de fils de fer sur de longues tiges en fer nommées *mandrins*, et on les porte dans le *four au mat*, où, soutenues en l'air, elles doivent être chauffées le plus également possible, condition assez difficile à remplir lorsque les diverses parties de la pièce ont des épaisseurs différentes : la température à laquelle il faut arriver pour obtenir un bon résultat est délicate à saisir : une longue habitude seule permet de réussir à coup sûr, l'ouvrier ayant pour seul guide, dans cette opération, la couleur que prend l'or dans ces conditions. On considère comme un point convenable le moment où l'or

commence à bleuir. A ce moment on retire du feu, et au moyen d'un pinceau on applique sur le métal la composition connue sous le nom de *mat* et qui est un mélange d'alun, de salpêtre et de très-peu de sel marin.

Ce mélange, fondu dans une très-petite quantité d'eau, doit, pour produire toute son action, être appliqué sur le métal à une température assez élevée pour qu'il prenne sur lui et ne se détache pas, et cependant pas assez haute pour qu'il entre en fusion ignée, ce qui produirait un matage irrégulier. Au point convenable, le mat *crie* un peu sur le métal en entrant en fusion, et après un bouillonnement presque imperceptible, se prend et durcit.

On reporte alors la pièce au four et on voit bientôt le mat se ramollir, les sels réagissent les uns sur les autres et prennent une coloration rousse : on répète cette opération jusqu'à trois ou quatre fois. Pour que le velouté de l'or mat se produise, il faut que le mat fonde à la surface de la pièce dorée. Quand donc on voit le mat couler et qu'on aperçoit l'or par transparence, l'opération est terminée; on retire vivement du feu et on lave la pièce dans un baquet de 700 à 800 litres plein d'eau froide. La matière saline se détache : il ne reste plus qu'à laver et à sécher la pièce.

L'aspect mat produit par ce traitement, provient de ce qu'à la suite de la réaction des différents sels les uns sur les autres, les 15 millièmes d'argent renfermés dans l'or employé sont enlevés (et sans doute aussi une petite quantité de cuivre? — Ch. L.) : la surface de l'or est modifiée et n'est plus capable de réfléchir la lumière.

Tels sont les procédés employés jusque dans ces dernières années pour la dorure : on sait comment la dorure électro-chimique est venue se substituer à la dorure au mercure, et chacun connaît les nombreux avantages réalisés par ces belles découvertes; mais si les nouveaux procédés ont réussi à remplacer les anciens dans presque tous les cas où l'on veut produitre la dorure brillante, l'*or moulu*, il n'en a pas été de même pour l'or mat, que les procédés électro-chimiques ne peuvent produire que très-imparfaitement. M. Masselotte est l'inventeur de la *dorure pyro-électrique*, qu'il exploite depuis 1850, et qui joint à la perfection du résultat toutes les conditions de salubrité nécessaires.

M. Masselotte, se basant sur ce fait que le mat est dû à un simple état moléculaire particulier du dépôt, commence par dorer préalablement les pièces par la pile dans un bain d'or pur; puis il leur donne une nouvelle couche, mais cette fois d'un alliage d'or et de mercure, en les faisant passer dans un bain contenant à la fois du cyanure d'or

et du cyanure de mercure. L'anode se compose d'une simple plaque d'or; il faut donc, pour que le bain reste constant, y ajouter de temps en temps un peu de sel mercuriel. Lorsque la couche déposée est assez épaisse, on l'enduit d'une composition saline spéciale et on la place sur un feu ardent : dans ce chauffage, il se produit une purification de la surface sans aucune volatilisation mercurielle. Lorsque la pâte saline est calcinée, on l'éteint dans une eau acidulée. La teinte de l'or est alors identique à celle d'une pièce dorée au mercure avant le matage. On opère ensuite le passage au mat exactement comme dans l'ancien procédé, et on arrive au résultat le plus parfait sans que les ouvriers aient été soumis à aucune émanation dangereuse.

Nouvelle couleur verte, vert impérial, par MM. CASTHELAZ et LEUNE (1).

On sait que divers moyens peuvent être employés pour la préparation de l'oxyde de chrome : les procédés par voie humide consistent à décomposer les sels de chrome par des alcalis ou des sels alcalins, ou les chromates par des agents réducteurs, et dans ce cas l'oxyde obtenu possède une couleur gris-verdâtre, très-peu intense ; — les procédés par voie sèche consistent à décomposer, à une température élevée, les chromates ou certains sels de chrome, soit seuls, soit additionnés de diverses autres substances, et dans ce cas on obtient généralement des oxydes doués d'une couleur très-intense, mais peu vive ; — il existe enfin un procédé mixte qui consiste à calciner divers composés de chrome en présence d'acide borique, de façon à produire un borate de chrome, puis à traiter ce borate de chrome par l'eau qui le décompose et met en liberté un hydrate chromique de la formule :

$$\left.\begin{matrix}2Cr^4\\H^6\end{matrix}\right\} O^9 \text{ (Scheurer-Kestner [2]);}$$

ce vert, connu sous le nom de *vert Guignet*, du nom de son inventeur, est doué d'une magnifique couleur d'un vert intense et très-pur. Il est, depuis plusieurs années, l'objet d'une fabrication importante et est largement entré dans la consommation de l'impression sur tissus et sur papier.

D'après les inventeurs, on peut préparer *exclusivement par voie humide* un oxyde d'une couleur plus riche et plus pure que le vert Guignet; il suffit pour cela de précipiter l'oxyde de chrome *très-lente-*

(1) Brevet n° 80043.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 23 et 413.

ment : on réalise aisément ces conditions de précipitation, en ajoutant à la solution verte de chrome des hydrates insolubles ou peu solubles, des carbonates métalliques hydratés, des sulfures métalliques ou d'autres composés à acides faibles; l'action est lente, progressive, et donne des résultats très-constants.

On arrive à des résultats analogues en immergeant dans la solution de chrome légèrement acidulée, « des métaux non alcalins qui offrent assez d'affinité pour se combiner à l'acide du sel de chrome, » par exemple le fer et le zinc.

Le mode opératoire, indiqué par les auteurs, consiste à prendre une solution quelconque d'un sel de chrome (chlorure, sulfate, alun, etc.), à le transformer par l'ébullition ou par tout autre moyen, en sa modification verte (s'il ne l'est déjà), puis, cette solution étant ramenée à 8 ou 10°, à y ajouter peu à peu de l'alumine en gelée (ou de l'hydrate, du carbonate, du sulfure de zinc, etc., récemment précipités, ou du fer, du zinc, etc.) en quantité suffisante pour saturer l'acide. La réaction se fait aisément ; on peut, du reste, la faciliter en élevant la température, au besoin jusqu'à l'ébullition. L'oxyde de chrome ainsi préparé n'a plus besoin que d'être lavé pour se trouver dans un état propre à son emploi industriel.

Si l'on prend, comme précipitant, des corps capables de former avec l'acide du sel de chrome des composés insolubles, la nuance du vert se trouvera naturellement modifiée, puisque ces composés y resteront mélangés.

Les avantages de ce nouvel oxyde de chrome résident dans :

1° L'économie de sa préparation; tous les sels de chrome pouvant être utilisés, les résidus du violet au chromate, l'alun de chrome de la fabrication de l'aldéhyde, etc., y trouveront un débouché facile ;

2° La beauté de sa nuance;

3° Ses propriétés *couvrantes*;

4° Son innocuité absolue.

Noir d'aniline, par M. PARAF (1).

L'auteur propose, comme agent oxydant, l'emploi du bioxyde de chrome (chromate de sesquioxyde de chrome) : la facilité avec laquelle ce corps se décompose en produisant de l'acide chromique doit le faire considérer comme un oxydant énergique.

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXVIII, p. 164, et *Moniteur de la teinture*, déc. 1867, p. 275.

La couleur d'impression de M. Paraf est préparée comme il suit : on dissout 340 grammes de chlorhydrate d'aniline dans un empois formé de 135 gr. d'eau et de 45 gr. d'amidon; puis on y ajoute, à froid, un mélange épaissi à l'amidon, de 500 gr. de bioxyde de chrome en pâte et de 200 gr. de chlorate de potassium. On imprime, puis après dessiccation on oxyde, etc., comme d'habitude.

Pour teindre en noir d'aniline, on commence par mordancer les fils ou tissus en bioxyde de chrome, ce que l'on réalise par des passages successifs en chlorure de chrome, soude caustique et chromate neutre : puis on passe dans un mélange de chlorhydrate d'aniline et de chlorate de potassium. On sèche et on laisse oxyder comme d'habitude.

Ces procédés s'appliquent aussi bien aux fibres animales qu'aux fibres végétales.

Note. Comme on le voit, le procédé de M. Paraf repose, comme celui de Lauth actuellement employé universellement, sur l'emploi d'un produit insoluble, inactif au moment de l'impression et ne devenant actif qu'ultérieurement, lorsque, par suite de la réaction qui se passe sur le tissu, il est transformé lui-même. — M. Higgin a déjà, dans la même voie, eu recours à différents composés de chrome (1). Nous ne voyons pas trop les avantages qui pourront résulter pour les imprimeurs et les teinturiers de la substitution de ces composés au sulfure de cuivre. Ch. L.

Note sur un moyen de corriger un des inconvénients que présente l'impression au rouleau du noir d'aniline, par M. Mathias PARAF-JAVAL (2).

L'inconvénient dont parle l'auteur est le suivant : quoique la couleur au sulfure de cuivre se conserve longtemps sans altération, il n'en est pas moins vrai qu'à la longue le sulfure s'oxyde et se transforme en sel soluble, qui par conséquent attaque les râcles : quand cette couleur commence ainsi à s'altérer, l'oxydation du restant du sulfure se fait dans une proportion très-grande, c'est-à-dire qu'une couleur ne contenant en fait de cuivre que du sulfure, restera bonne beaucoup plus longtemps qu'une couleur au sulfure contenant une trace de sel de cuivre soluble.

Quand une couleur attaque la râcle ou le rouleau, l'auteur ajoute à cette couleur quelques millièmes de sulfhydrate d'ammoniaque qui

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. I, p. 93.

(2) *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse*, supplément au numéro de mai 1868, p. 418.

la corrige immédiatement et lui rend toutes ses qualités inoffensives. La proportion de sulfhydrate doit être telle qu'une lame de couteau bien polie ne rougisse plus quand on la plonge dans la couleur.

L'auteur trouve également avantageux d'ajouter à la couleur, avant d'y mettre l'acide tartrique, 1 à 3 centimètres cubes de sulfhydrate d'ammoniaque par litre : tout le cuivre qui peut s'y trouver en dissolution est ainsi converti en sulfure (certains fabricants préfèrent tout simplement laver le sulfure de cuivre à l'eau), et la couleur renferme alors une petite quantité d'hydrogène sulfuré qui préserve momentanément le sulfure.

Il est bien évident qu'après plusieurs corrections de ce genre, l'acidité de la couleur, ainsi que la proportion d'aniline (partiellement oxydée), se trouvent modifiées, et qu'il faut, par des additions d'acide et d'aniline, ramener les proportions convenables.

Matière colorante rouge, dérivée de la naphtaline, par M. CLAVEL (1).

La marche suivie par l'auteur a été inspirée, dit il, par l'étude des circonstances dans lesquelles se forme la fuchsine : se fondant sur les faits observés il y a quelques années par M. Hofmann, à savoir que l'aniline seule, pas plus que la toluidine, n'est capable de produire de la fuchsine, mais que cette dernière dérive du mélange de ces deux alcaloïdes, l'auteur a cherché à produire avec la naphtaline, « non « pas directement une matière colorante par elle-même, mais une « matière propre à produire la couleur, lorsqu'on la mélange avec « une autre base telle que la naphtylamine qui a servi à la générer, « ou toute autre substance isomère. »

D'après ces termes, qui sont ceux du brevet, M. Clavel, agissant par analogie, a pensé que puisque l'aniline doit être accompagnée de toluidine pour donner de la fuchsine, de même la naphtylamine seule est incapable de produire de belles matières colorantes, et que le concours d'un autre alcaloïde lui est indispensable pour cela.

Quelle que puisse être la valeur de ce raisonnement, l'événement paraît lui avoir donné raison. On sait, en effet, que les nombreuses recherches auxquelles on s'est livré pour produire avec la naphtylamine des matières colorantes utilisables, ont toujours échoué ; qu'il nous suffise de rappeler les travaux publiés en 1860 (2) par M. A. Scheurer-Kestner, et qui sont très-voisins de ceux de M. Clavel.

(1) Brevet n° 79738.

(2) *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse*, juil. 1861, p. 323.

La voie suivie par M. Clavel est la suivante : la naphtaline est transformée en nitronaphtaline par l'acide nitrique à 1,33, et la nitronaphtaline réduite par le fer et l'acide nitrique ou le zinc et l'acide chlorhydrique. En soumettant à la distillation le produit de la réduction, on obtient d'abord de la naphtylamine, puis en poussant la température plus haut, un autre alcaloïde, bouillant aux environs de 300°, liquide au-dessus de 15°, se prenant à cette température en une masse de consistance butyreuse. C'est ce second alcaloïde qui est la matière génératrice de la couleur. MM. Schutzenberger et Willm ont obtenu, il y a quelques années, une base dont les caractères généraux ressemblent beaucoup à ceux de la base de M. Clavel : ils lui ont donné le nom de phtalamine et ont trouvé pour sa composition des nombres se rapportant à la formule $C^8H^9AzO^2$ (1).

Pour préparer la matière colorante, on mélange cette base avec 50 p. % environ de son poids de nitrate de mercure sec, et on chauffe à 120° : le nitrate de mercure peut être remplacé par le nitrite, le chlorure de mercure, etc.

Quand la réaction s'est effectuée, on ajoute au mélange, de la naphtylamine en quantité égale à l'autre base employée, et on chauffe encore pendant un quart d'heure. La matière colorante est alors formée; on l'extrait au moyen d'eau bouillante acidulée, et on la précipite de sa solution par le sel marin, ou les autres agents généralement employés dans la fabrication des couleurs.

Cette nouvelle couleur est, d'après l'inventeur, plus solide que la fuchsine ; comme nuance, elle s'en rapproche, mais elle a, surtout dans les tons clairs, une fraîcheur et une pureté supérieures.

L'auteur a breveté non-seulement cette matière, mais encore toutes les matières bleues, violettes et autres que l'on *pourrait* en obtenir (!).

Sur la présence des phosphates solubles dans la fibre du coton, les graines, etc., par M. F. C. CALVERT (2).

L'auteur a opéré sur des cotons des diverses parties du monde. 100 grammes de chacun de ces cotons furent lavés avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que toute trace de matières minérales fût enlevée. Les solutions furent évaporées à siccité, et les résidus calcinés avec un peu de carbonate de soude et de nitrate de potasse. On dosa ensuite

(1) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 82, et *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 38.

(2) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1150 (1867).

l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane, et on obtint les résultats suivants :

100 grammes de coton	d'Egypte ont donné	0,055	de phosphate.
—	de la Nouvelle-Hollande	0,049	—
—	du Bengale	0,055	—
—	de Surate	0,027	—
—	de Carthagène	0,035	—
—	de Carthagène	0,050	—
—	de Chypre	0,050	—

L'acide phosphorique existe donc sensiblement en même proportion dans les cotons des divers pays.

Ce phosphate paraît être en combinaison avec la magnésie.

100 gr. de graines de coton donnent 3gr,520 de cendres contenant :

Phosphate	de magnésie	0,652
—	de sesquioxyde de fer	0,053
—	alcalin	0,387
Autres sels		2,428

100 parties d'enveloppe corticale donnent 0,300 de phosphate, dont 0,178 sont solubles.

La fibre de coton fournit 0,050 d'acide phosphorique et 0,086 de pyrophosphate de magnésie.

L'auteur a constaté aussi la présence de l'acide phosphorique et de la magnésie dans l'eau avec laquelle on avait lavé à chaud des graines de froment concassées, des haricots verts, des noix et des noisettes.

Sur les propriétés hygroscopiques de la fibroïne de la soie, par MM. BOLLEY et SUIDA (1).

On n'avait point encore déterminé par des expériences directes la manière dont se comportent sous le rapport des propriétés hygroscopiques la soie écrue et la soie décreusée.

Il était intéressant de savoir si cette attraction si puissante pour l'humidité, qui distingue la soie, appartient à l'albumine et à la gélatine, c'est-à-dire à ces matières qui recouvrent la fibroïne, ou bien à cette dernière elle-même.

Un même poids de soie écrue et de la même soie préalablement décreusée avec soin, après avoir été abandonné dans les mêmes conditions à l'influence de l'air atmosphérique, fut desséché et pesé.

La soie écrue perdit 9,99 p. % de son poids ; la soie décreusée perdit 9,24 p. % de son poids.

(1) *Schweiz. Polyt. Zeitschr.*, 1868, 2e liv.

Après avoir de nouveau abandonné les deux échantillons pendant le même temps à l'air humide, ils furent de nouveau pesés :

La soie écrue avait augmenté de 12,586 p. %; la soie décreusée de 12,490 p. %.

La soie ne perd donc aucunement par le décreusage ses propriétés hygroscopiques, et c'est la fibroïne, ou plutôt celle-ci conjointement avec la gélatine et l'albumine, qui possède une si forte attraction pour l'humidité.

Dosage de la matière grasse non saponifiée dans les savons, par M. PERUTZ DE TEPLITZ (1).

M. Göttlieb avait conseillé l'emploi de l'éther, mais en déclarant lui-même que ce moyen ne donne que des résultats approximatifs, parce que les oléates alcalins ne sont nullement insolubles dans ce liquide, comme cela a lieu pour les stéarates et les palmitates.

La solubilité du savon alcalin dans la benzine et le naphte de pétrole est si petite, qu'on peut les employer avec grand avantage. Pour arriver à des résultats suffisamment exacts, il faut avoir soin :

1° De dessécher préalablement le savon à 100°.

2° De rectifier les hydrocarbures du commerce et de ne faire usage que des portions distillant entre 85 et 88°.

Les expériences suivantes démontrent la faible solubilité des oléates alcalins dans les hydrocarbures cités.

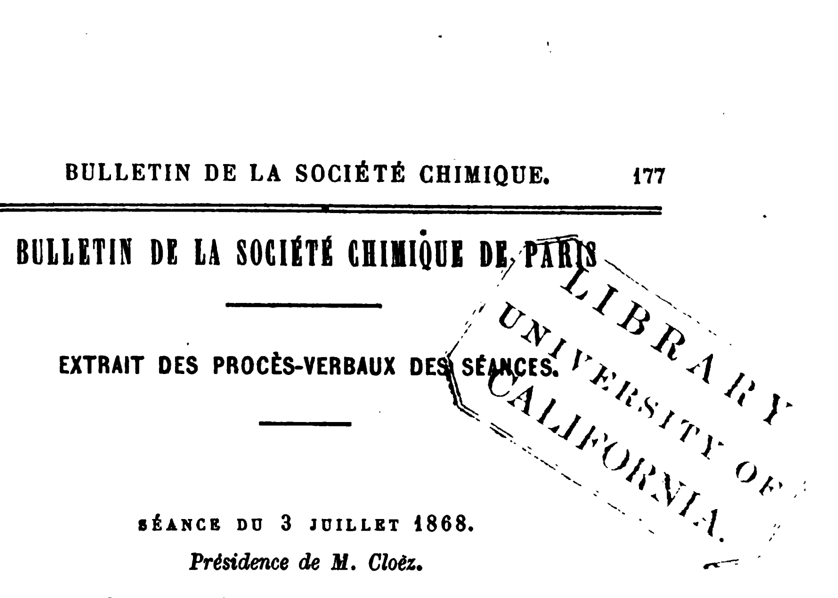
11gr,3 de savon de Marseille furent mis en ébullition prolongée avec de la benzine. Cette dernière, filtrée et évaporée, laissa un résidu de 0gr,145 = 1,2 p. %. Ce résidu inciné donna 0gr,002 de cendres, correspondant à 0gr,015 de savon. Il ne s'était donc dissous que 1,3 millièmes de savon, le reste était de la matière grasse non saponifiée.

Un savon préparé avec de l'acide oléique et de la soude ne céda au naphte que 0,15 p. % qui, brûlés, ne laissèrent point de cendres.

Le même savon céda un peu d'oléate à la benzine ; en effet, on obtint un résidu de 0,27 p. % laissant 0gr,001 de cendre alcaline.

Un savon préparé avec de l'acide stéarique et de la soude céda aux hydrocarbures 0,05 p. % qui ne laissèrent point de cendres.

(1) *Schweiz. Polyt. Zeitschr.*, 1868, 2e liv.



BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 3 JUILLET 1868.

Présidence de M. Cloëz.

La correspondance imprimée contient : un Mémoire de MM. Lamy et Descloiseaux sur l'*Etude cristallographique et optique des sels de thallium*;

Le n° 47 du *Journal de l'Agriculture.*

Le 4e fascicule (tome III, 1867) du *Journal des sciences naturelles de l'Institut technique de Palerme.*

M. le professeur Bechi communique le résultat de ses recherches sur la composition des feuilles de mûrier.

M. Baubigny envoie une note sur quelques dérivés du camphre, notamment sur l'acide camphocarbonique obtenu par l'action de l'acide carbonique sur le camphre sodé.

M. Cloez entretient la Société de ses recherches sur le suint des moutons qui paissent dans les prés salés. Ce suint renferme quelquefois autant de soude que de potasse. A l'occasion de ce remplacement de la potasse par la soude, M. Cloëz rappelle que les plantes à soude peuvent s'assimiler de la potasse et réciproquement, mais que, dans toutes les circonstances, la *graine* a la même composition. Dans l'analyse des cendres des végétaux, il sépare la magnésie de la soude en la précipitant par le sucrate de chaux.

M. de Clermont fait une communication sur des composés dérivant du caprylène.

SÉANCE DU 17 JUILLET 1868.

Présidence de M. Cloëz.

La correspondance imprimée contient :

Le n° 48 du *Journal de l'Agriculture*;

Matières colorantes dérivées de la houille, par MM. A. W. Hofmann,

G. de Laire et Ch. Girard. (Rapport du Jury international de l'Exposition de 1867.)

M. Salet expose le résultat de ses recherches sur la constitution du peroxyde d'azote.

M. Schutzenberger présente un mémoire de M. Rosenstiehl sur la *Toluidine commerciale*. Cette toluidine est un mélange de 2 isomères, la toluidine cristallisée ordinaire et une toluidine liquide, la *Pseudotoluidine*. Aucune de ces toluidines, à elle seule, ne donne de rouge par l'acide arsénique, mais leur mélange produit de l'arséniate de rosaniline, comme un mélange de toluidine et d'aniline. M. Schutzenberger pense qu'une de ces toluidines est une aniline méthylée perdant facilement du méthyle pour fournir de l'aniline.

M. Schutzenberger termine l'exposé de ses recherches sur la matière colorante de la graine de Perse. Il fait connaître le caractère du sucre provenant du dédoublement de la rhamnine. La graine de Perse paraît renfermer deux glucosides isomériques caractérisés surtout par les produits résultant de leur dédoublement.

M. Schutzenberger annonce, pour prendre date, qu'il s'occupe, avec M. Naudin, de l'action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, le sucre, etc.

M. Bourgoin entretient la Société d'expériences sur le rôle de l'eau dans les électrolyses.

M. Dehérain dépose sur le bureau un mémoire intitulé : *Recherches sur l'assimilation des substances minérales par les plantes*, qu'il a publié dans les *Annales des sciences naturelles* (5, VIII, 3e cahier).

Il expose ses observations faites sur la végétation des plantes aquatiques dans l'obscurité. Un étang, dans le voisinage de Grignon, fut complétement empoisonné, après que sa surface se fut recouverte de lentilles d'eau. Il admet que ces lentilles d'eau empêchant la lumière d'arriver aux plantes submergées, celles-ci privèrent l'eau de son oxygène. M. Cloëz pense que l'apparition des lentilles d'eau est un effet plutôt que la cause de ce phénomène, et que le dépeuplement de l'étang et sa privation d'oxygène était le résultat d'une putréfaction.

M. Jungfleisch fait une communication sur les points d'ébullition dans la série des benzines chlorées et dans d'autres séries analogues.

Il dit ensuite quelques mots sur l'aniline pentachlorée, renfermant du phényle pentachloré $C^{12}Cl^5$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Mémoire sur les matières colorantes des graines de nerpruns tinctoriaux, par M. P. SCHUTZENBERGER.

La graine de Perse et ses pigments ont fait l'objet de nombreux travaux, dont quelques-uns ont jeté un peu de lumière sur la question, sans cependant fixer définitivement la composition immédiate de ce produit tinctorial. En laissant de côté les recherches plus anciennes de Kane, nous citerons particulièrement le mémoire de Gellatly (1). Ce chimiste a montré que la graine dite de Perse contient un principe colorant, soluble dans l'eau et dans l'alcool, susceptible de se dédoubler par l'ébullition avec l'eau contenant de l'acide sulfurique, en sucre et en un second pigment soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'eau.

La matière colorante soluble à laquelle il donne le nom de xanthorhamnine serait, d'après cela, un glucoside qu'il représente par la formule $C^{23}H^{14}O^{14} + 5HO$ (anc. notat.).

Le pigment insoluble produit du dédoublement, où la rhamnétine aurait pour formule $C^{11}H^{5}O^{5}$.

M. Bolley avait cru pouvoir identifier ces corps avec le quercitrin et la quercétine, avec lesquels ils présentent, en effet, quelque analogie.

En vue de résoudre cette dernière question, j'ai entrepris, il y a quelques années, des recherches en commun avec M. Bertèche. Admettant avec Gellatly que la xanthorhamnine est un glucoside, nous n'avons fixé notre attention que sur la rhamnétine obtenue par l'ébullition d'une décoction de graine de Perse avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Il se précipite, dans ces conditions, une quantité abondante d'une matière jaune, insoluble dans l'eau. Le précipité, lavé, séché et épuisé par l'alcool bouillant, a fourni, après filtration, une solution déposant par refroidissement des aiguilles jaunes, que nous avons purifiées par des cristallisations répétées dans l'alcool et l'éther. Le produit ainsi obtenu et séché à 150°, a fourni des nombres conduisant à la formule $C^{12}H^{10}O^{5}$. Sa solubilité dans l'eau bouillante est notablement plus forte que celle de la quercétine; nous en avons conclu, en nous fondant sur l'analyse élémentaire qui donne près de 2 p $^{0}/_{0}$ de carbone en plus, à la non identité des deux corps.

(1) *Edinburg. New Philosophical Journal*, t. VII, p. 262.

La question en était là lorsque M. J. Lefort, dans un mémoire publié *in extenso* dans le *Moniteur scientifique*, t. IX, p. 649, a remis en doute la plupart des faits qui semblaient acquis à la science. D'après ses conclusions :

1° Toutes les variétés de graines de nerprun ne contiennent *qu'un seul* principe colorant soluble (rhamnégine), et *un seul* principe insoluble (rhamnine). Ce dernier se forme aux dépens de la rhamnégine par une simple *transformation moléculaire*; il est isomérique avec elle. Cette transformation est provoquée dans une foule de circonstances, et n'est accompagnée d'aucune mise en liberté de glucose ou sucre quelconque. Tous deux répondent à la formule $C^{12}H^{6}O^{5} + 2HO$ (anc. notat.).

« On voit donc, dit-il, que la rhamnégine et la rhamnine sont deux corps parfaitement définis et tout à fait isomères; la preuve qu'il en est bien ainsi, c'est la prompte et facile transformation de la rhamnégine en rhamnine, sous les influences les plus diverses et *sans qu'il s'opère un dédoublement quelconque de la substance initiale.* » Ces résultats, contraires à ceux de M. Gellatly et aux miens, m'ont amené à reprendre l'étude de la graine de Perse. Dès les premiers pas, j'ai pu me convaincre que les faits principaux annoncés par M. Gellatly sont exacts et que les observations contradictoires de M. Lefort reposent sur une illusion. Cette vérification m'a été d'autant plus facile, que M. Lefort avait mis à ma disposition des échantillons de ses produits purs.

La rhamnégine pure donnée par M. Lefort, séchée à 150°, m'a fourni à l'analyse des nombres concordant avec les siens.

Quant à la rhamnine (produit donné par M. Lefort), au lieu de carbone, 52,97; hydrogène, 5,89, j'ai trouvé : carbone, 54,40-53,87; hydrogène, 5,91-5,72.

En chauffant au bain-marie à 100° une solution aqueuse de cette rhamnégine, additionnée de quelques centièmes d'acide sulfurique, on voit se précipiter d'abondants flocons jaunes; la réaction étant terminée, le liquide filtré incolore, neutralisé par du carbonate de baryte, fournit avec le réactif de Fehling une abondante réduction d'oxydule de cuivre et laisse, après évaporation au bain-marie, un résidu sirupeux doué d'une saveur très-sucrée.

J'ai préparé avec de la rhamnégine *pure et cristallisée*, obtenue par le procédé de M. Gellatly, suivi aussi par M. Lefort, une assez forte proportion de ce sucre (15 à 20 grammes), et j'ai pu étudier sa composition et quelques-unes de ses propriétés. Le doute n'est donc plus possible, la rhamnégine ou xanthorhamnine est bien un glucoside.

L'analyse élémentaire du produit insoluble obtenu par le dédoublement sulfurique de la rhamnégine (tant celle de M. Lefort que celle que j'ai préparée moi-même), a donné : carbone, 61,65; hydrogène, 4,60.

Ces nombres confirment pleinement ceux que j'avais publiés, il y a quelques années, avec M. Bertèche et s'éloignent très-notablement de ceux donnés par la rhamnine de M. Lefort (carbone, 54,40; hydrogène, 5,91).

La rhamnine de M. Lefort n'a pas été préparée par l'action de l'acide sulfurique sur la rhamnine soluble, mais elle a été extraite directement de la graine par le procédé suivant décrit par lui.

« La graine est pulvérisée grossièrement; la poudre est délayée dans de l'eau qu'on chauffe. On jette le tout sur un tamis de crin et on lave le dépôt avec un filet d'eau qui entraîne la rhammine en petites paillettes nacrées d'un beau jaune d'or que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool et des lavages à l'éther. »

Il est donc établi d'après ces expériences :

1° Que la rhamnégine, soluble dans l'eau, renferme environ : carbone, 52,68; hydrogène, 5,61.

2° Le produit insoluble, de son dédoublement sulfurique, contient environ : carbone, 61,6; hydrogène, 4,55.

3° La rhamnine, insoluble dans l'eau, extraite directement de la graine de Perse par M. Lefort et confondue par lui avec le produit du dédoublement sulfurique, renferme environ : carbone, 54,40; hydrogène, 5,91.

Ceci posé, nous entrons dans le détail des expériences qui nous permettent, je crois, de fixer avec assez de certitude la composition des matières colorantes de la graine de Perse.

La graine réduite en poudre grossière a été épaissie par l'alcool chaud dans un appareil de déplacement continu. Le liquide, suffisamment saturé, a été abandonné à l'évaporation spontanée. Il s'est formé une abondante cristallisation et le liquide s'est presque pris en masse. Le tout jeté sur une toile a été exprimé fortement. Les eaux mères, en se concentrant, ont encore fourni un peu de matière cristalline que l'on a jointe à l'autre, tandis que le liquide séparé, brun et sirupeux a été conservé dans une fiole fermée pendant près de six mois sans rien déposer. Après ce laps de temps, je l'ai évaporé à sec et repris par l'alcool. La solution est restée sirupeuse pendant près de deux mois, puis s'est prise en une masse de grains volumineux arrondis, formée d'ai-

guilles groupées au centre. Ces cristaux ont été également exprimés fortement et mis à part.

La première cristallisation, délayée et lavée à l'alcool froid, puis dissoute dans l'alcool chaud, a fourni, après refroidissement et addition d'un peu d'éther, un abondant dépôt de fines aiguilles d'un beau jaune citron pur. Ces aiguilles, lavées à l'éther et séchées, constituent la rhamnégine de M. Lefort, ou la xanthorhamnine de Gellatly, dont les principales propriétés sont décrites dans le mémoire cité de M. Lefort. Elle est très-soluble dans l'eau et l'alcool, très-peu soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Sans saveur ni odeur sensibles, elle ne fermente pas et ne réduit pas le réactif de Fehling; elle fond à une température assez élevée en un liquide transparent jaune foncé. Au-dessus de son point de fusion, elle commence à se décomposer. Chauffée sur une lame de platine, elle se boursoufle et brûle avec flamme en laissant un résidu de charbon.

Analyses du produit séché à 150°.

Rhamnégine préparée par moi :

1. Mat. = 0,3470. Acide carbonique, 0,6595. Eau, 0,193.

Rhamnégine préparée par M. Lefort et analysée par moi :

2. Mat. = 0,3165. Acide carbonique, 0,608. Eau, 0,160
3. Mat. = 0,3875. Acide carbonique, 0,7485. Eau »

Par M. Lefort :

4. Mat. = 0,375. Acide carbonique, 0,7185. Eau, 0,2065
5. Mat. = 0,487. Acide carbonique, 0,922. Eau, 0,271

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	51,82	52,39	52,68	52,97	52,38
Hydrogène	6,17	5,61	»	6,11	6,18

Action de l'acide sulfurique étendu et bouillant sur la rhamnégine. — J'ai employé, pour étudier le dédoublement de la rhamnégine, un produit cristallisé une première fois, exprimé, lavé à l'éther après dessiccation et cristallisé une seconde fois dans l'alcool. La solution aqueuse de rhamnégine, additionnée de 1/2 p. % environ d'acide sulfurique et chauffée au bain-marie à 100°, se trouble et donne en très-peu de temps un abondant précipité jaune. Lorsque la réaction est terminée, le liquide est filtré après refroidissement.

Le dépôt, bien lavé à l'eau chaude, est séché et purifié par des lavages à l'alcool et à l'éther. Le liquide neutralisé par le carbonate de ba-

ryte, filtré de nouveau et concentré dans le vide, fournit le sucre sous forme d'un sirop épais, incolore, de saveur très-sucrée et incristallisable.

La rhamnétine ainsi préparée avec les premières cristallisations de rhamnégine, est insoluble dans l'eau et l'éther, à peine soluble dans l'alcool bouillant. De l'alcool à 92 p. $^0/_0$ bouilli pendant un quart d'heure en présence de la rhamnétine en excès et filtré chaud, ne dépose pas de cristaux par le refroidissement.

Ces résultats ne s'accordent pas avec ceux que nous avions observés, M. Bertèche et moi, en opérant sur le dépôt formé par l'ébullition d'une décoction aqueuse de graine avec l'acide sulfurique. Ce dépôt cède à l'alcool bouillant un principe soluble et cristallisable dans ce liquide et soluble dans l'éther. Il existe donc avec évidence deux rhamnétines, l'une soluble dans l'alcool et l'éther, l'autre insoluble. J'appellerai la première rhamnétine β et la seconde rhamnétine α.

La rhamnétine α, séchée à 150°, a donné à l'analyse :

1. Mat. = 0,322. Acide carbonique, 0,725. Eau, 0,127.

Nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone	61,40
Hydrogène	4,58

Chauffée avec de l'acide acétique anhydre, la rhamnétine α donne un acétate ou dérivé acétique, incolore; cristallisable dans l'alcool, qui le dissout aisément, en petits feuillets blancs, insolubles dans l'eau et saponifiables à 100° par les alcalis et les terres alcalines.

La rhamnétine acétique α, soumise à l'analyse a donné :

1. Mat. = 0,226. Acide carbonique, 0,490. Eau, 0,094
2. Mat. = 0,3495. Acide carbonique, 0,7555. Eau, 0,1345
3. Mat. = 0,831. Soude saturée à 1 équiv. par litre, 5,5

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
Carbone	59,12	58,87	»
Hydrogène	4,62	4,27	»
Acétyle	»	»	28,45

Pour établir la relation qui relie la rhamnétine α à la rhamnégine ou xanthorhamnine, j'ai dû étudier le sucre produit par le dédoublement, déterminer sa composition et les doses respectives de sucre et de rhamnétine formés.

Sucre de rhamnégine. — Le liquide séparé par filtration de la rhamnétine, étant saturé avec du carbonate de baryte, filtré de nouveau et

évaporé dans le vide, laisse un résidu sirupeux épais, incristallisable, fort déliquescent et hygroscopique, de saveur très-sucrée, réduisant énergiquement la liqueur de Fehling, et ne fermentant pas, en contact avec la levûre.

Ce sucre dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Pour une épaisseur de 8 centimètres, une solution à 72,5 p. % a donné une déviation moyenne de 23°. Ce qui permet de calculer, pour le sucre solide séché dans le vide sous une longueur de 100 millimètres, une déviation approximative de 39°,5, d'où :

$$[\alpha] = \frac{39°,5}{1°,5} = 26° \text{ environ.}$$

Avec le rayon rouge, pour une longueur de 5 centimètres, une solution à 17,1 p. % a donné une déviation de 2°,3 ; ce qui donne, pour le sucre pur avec une longueur de 10 centim., une déviation de 26°,7, d'où :

$$(\alpha)^r = 17°,8 \text{ environ.}$$ (Mesure faite avec l'appareil aux franges.)

Il faut beaucoup de temps pour arriver à la dessiccation complète dans le vide. La substance n'est alors pas complétement solide ; elle se laisse pétrir comme de la cire et s'affaisse sur elle-même. Chauffée sur une lame de platine, elle fond, se boursoufle et brûle avec flamme, en développant une odeur particulière.

Séché dans le vide, le sucre a donné à l'analyse :

1. Mat. = 0,5795. Acide carbonique, 0,8345. Eau, 0,388.

Chauffé à 100°, il perd de l'eau, brunit assez fortement, en développant une odeur de caramel, et se transforme en une masse amorphe complétement solide qui donne :

2. Mat. = 0,5505. Acide carbonique, 0,903. Eau, 0,3625.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I. Sucre séché dans le vide.	II. Sucre séché à 100°.
Carbone	39,27	74,73
Hydrogène	7,43	7,31

Quantité de sucre formé dans le dédoublement :

1. Rhamnégine, 2,414 a donné	Rhamnétine	1,011
	Sucre	1,453
2. Rhamnégine, 1,326 a donné	Rhamnine	0,5675
	Sucre	0,847

Soit pour 100 de rhamnégine :

	I.	II.
Sucre	60,17	63,88
Rhamnétine	41,8	42,79
Eau fixée	1,97	6,67

La rhamnégine originaire chauffée à 140° avec l'anhydride acétique donne un dérivé acétique, insoluble dans l'eau, incolore, très-soluble dans l'alcool, difficilement cristallisable.

Il a donné à l'analyse :

1. Mat. 0,3675. Acide carbonique, 0,741. Eau, 0,171
2. Mat. 1,078. Soude à 1 équiv. par litre employé, 8c.c.,0.

Nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Carbone	54,99	»
Hydrogène	5,17	»
Acétyle	»	31,9

D'après ces résultats, on est conduit aux formules suivantes :

a. Rhamnégine $C^{24}H^{32}O^{14}$
b. Rhamnétine (α) $C^{12}H^{10}O^{5}$
c. Sucre séché dans le vide $C^{6}H^{14}O^{6}$
d Sucre séché à 100° $C^{6}H^{12}O^{5}$

Ce sucre est isomère avec la mannite.

e. Equation du dédoublement :

$$\underset{\text{Rhamnégine.}}{C^{24}H^{32}O^{14}} + 3H^{2}O = \underset{\text{Rhamnétine.}}{C^{12}H^{10}O^{5}} + \underset{\text{Sucre.}}{2C^{6}H^{14}O^{6}}.$$

f. Rhamnégine hexacétique $C^{24}H^{26}(C^{2}H^{3}O)^{6}O^{14}$
g. Rhamnétine diacétique $C^{12}H^{8}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{5}$

	Théorie.			
	Rhamnégine.	Rhamnégine acétique.	Rhamnétine.	Rhamnétine acétique.
Carbone	52,94	54,27	61,53	60,37
Hydrogène	5,88	5,52	4,27	4,40
Acétyle	»	32,4	»	27,36

	Sucre, $C^{6}H^{14}O^{6}$.	Sucre, $C^{6}H^{12}O^{5}$.
Carbone	39,55	43,90
Hydrogène	7,69	7,31

L'équation calculée pour 100 de rhamnégine conduit à :

		Trouvé.
Rhamnine	43,0	42,79
Sucre	66,7	63,88
Eau fixée	8,1	6,67

Nous avons vu plus haut que les eaux mères de la première cristallisation de rhamnégine n'avaient fourni de nouveaux cristaux qu'après un temps de repos de plusieurs mois. Ces nouveaux cristaux sont plus fusibles que les premiers, et bien qu'ils donnent à l'analyse les mêmes nombres que les premiers, ils s'en distinguent encore d'une manière très-nette par la nature de la rhamnétine qu'ils donnent en se dédoublant.

Cette rhamnétine (β) est, en effet, beaucoup plus soluble dans l'alcool au sein duquel elle cristallise facilement par refroidissement ou évaporation spontanée, elle est aussi soluble dans l'éther; en un mot, elle offre les caractères de la matière colorante décrite par M. Bertèche et moi sous le nom de xanthorhamnine.

De mes nouvelles expériences il ressort clairement qu'il existe deux rhamnégines (α et β), l'une β, plus soluble et plus difficilement cristallisable que l'autre, donnant par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu deux rhamnétines α et β; la seconde, beaucoup plus soluble que l'autre dans l'alcool.

La première cristallisation de rhamnégine est surtout formée de rhamnégine α avec un peu de β.

En effet, le produit du dédoublement ne cède à l'alcool bouillant que très-peu de produit cristallisable avec 9/10 de matière insoluble.

La seconde cristallisation donne, au contraire, beaucoup de produit soluble dans l'alcool avec 1/10 au plus de produit insoluble.

Il est encore à remarquer que le dérivé acétique de la rhamnétine β cristallise dans l'alcool en grains arrondis formés d'aiguilles groupées au centre. Ce dérivé acétique fond à une température plus basse que l'acétate α.

Quant aux résultats analytiques, ils conduisent soit à l'isomérie des produits, soit à des différences très-faibles pouvant peut-être conduire à l'idée que la rhamnégine et la rhamnétine β sont les homologues supérieurs de la rhamnégine et de la rhamnétine α. On a, en effet, trouvé un peu plus de carbone et d'hydrogène.

ANALYSES. — *Rhamnégine* β.

1. Mat. 0,3595 Acide carbonique 0,690 Eau 0,1905

Soit pour 100 :

Carbone	52,34
Hydrogène	5,88

Rhamnétine β.

1.	Mat.	0,321	Acide carbonique	0,720	Eau	0,125
2.	—	0,312	—	0,705	—	0,124
3.	—	0,3375	—	0,762	—	0,136
4.	—	0,356	—	0,817	—	0,157

Soit pour cent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	61,17	61,62	61,65	62,41
Hydrogène	4,32	4,41	4,47	4,76

Rhamnétine acétique β.

Matière, 1,028. Soude à 1 équivalent par litre, 6 cent.

Soit pour 100 :

Acétyle	25,09

Théorie pour les homologues supérieurs :

	$C^{25}H^{34}O^{14}$.	$C^{13}H^{12}O^{5}$.	$C^{13}H^{10}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{5}$.
Carbone	53,7	62,90	»
Hydrogène	6,0	4,80	»
Acétyle	»	»	25,9

Il nous reste à parler de la rhamnine de M. Lefort, ou de la matière colorante, insoluble dans l'eau, contenue naturellement dans les graines.

Ce produit a donné à l'analyse :

1.	Mat.	0,2855	Acide carbonique	0,5695	Eau	0,152
2.	—	0,329	—	0,650	—	0,1695

Son dérivé acétique a donné :

3.	Mat.	0,3535	Acide carbonique	0,7235	Eau	0,1665
4.	—	0,3205	—	0,6665	—	0,158

Nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	54,40	53,87	55,81	56,71
Hydrogène	5,91	5,72	5,23	5,47

Il est à remarquer que, pour la rhamnégine, le carbone du dérivé acétique est plus fort que celui du produit initial, tandis qu'il est plus faible pour la rhamnétine.

La rhamnine de M. Lefort se comporte à cet égard comme la rham-

négine; il y a donc lieu de supposer qu'elle représente un glucoside de la forme :

$$C^{12}H^{10}O^5 + C^6H^{14}O^6 - H^2O = C^{18}H^{22}O^{10}.$$

La rhamnégine étant un glucoside de la forme :

$$C^{12}H^{10}O^5 + 2(C^6H^{14}O^6) - 3H^2O = C^{24}H^{32}O^{14}.$$

	Théorie.	
	$C^{18}H^{22}O^{10}$.	$C^{18}H^{16}(C^2H^3O)^6O^{10}$.
Carbone	54,29	55,38
Hydrogène	5,52	5,23

Dans ce premier travail j'ai eu surtout pour but d'étudier aussi exactement que possible, en me servant des données acquises, la composition immédiate de la graine de Perse et la composition élémentaire de ses pigments.

Je crois avoir rapproché le problème autant que l'analyse élémentaire permet de le faire.

Dans un prochain mémoire, je chercherai par l'étude des dérivés à mieux fixer la constitution de ces corps.

Mémoire sur quelques réactions donnant lieu à la production de l'oxychlorure de carbone, et sur un nouveau composé volatil de platine, par M. SCHÜTZENBERGER.

En vue de réaliser la synthèse directe de l'oxychlorure de carbone, j'ai fait passer un mélange de chlore et d'oxyde de carbone secs sur de l'éponge de platine, chauffée dans un tube en verre à une température voisine du rouge sombre. Dans ces conditions, on constate la production de quantités notables de gaz phosgène, mais en même temps il y a entraînement d'une grande quantité d'un composé platinique solide qui vient se déposer dans les parties froides du tube. Suivant que la température est plus ou moins élevée et le courant gazeux plus ou moins rapide, le composé platinique se réunit immédiatement au delà de la partie chauffée du tube, sous forme d'un anneau jaune-brun fondu, prenant une texture cristalline en se solidifiant, ou bien est entraînée et se dépose dans toute la longueur du tube, sous forme d'une poudre floconneuse jaune clair, qui ne tarde pas à l'obstruer presque entièrement.

Je me sers avantageusement d'un tube en verre de Bohême peu fusible de 1 mètre de long, renfermant à l'une de ses extrémités de l'éponge de platine bien sèche et peu comprimée, sur une longueur de 20 centimètres environ, maintenue entre deux tampons d'amiante.

L'autre extrémité est fixée dans un ballon tubulé à long col, dont la tubulure porte un tube recourbé à deux angles droits. L'extrémité de ce tube plonge dans un peu d'eau. On chauffe la partie qui renferme le platine sur une grille à analyse organique, de façon à amener la face inférieure du verre au rouge sombre naissant.

L'oxyde de carbone est dégagé de sa solution dans le chlorure cuivreux, lavé à l'eau et séché. On arrive ainsi à volatiliser tout ou presque tout le platine. La poudre jaune est transvasée dans un flacon bien sec; chauffée vers 150°, la poudre floconneuse fond, en donnant un liquide jaune rougeâtre qui se fige par le refroidissement en une masse jaune rougeâtre à texture cristalline.

Dans certaines circonstances dépendant des conditions de température et de la rapidité du courant gazeux, j'ai obtenu un produit fondant déjà à 130°. La variabilité du point de fusion semble donc indiquer qu'il peut se former plusieurs produits de composition variable.

Quoi qu'il en soit, la matière jaune offre les caractères suivants :

1° *Action de la chaleur*. A une température voisine du rouge, elle se décompose en platine métallique et oxychlorure de carbone mélangé d'oxyde de carbone, en même temps une portion du corps le volatilise et vient se déposer dans les parties froides du tube, sous forme d'un liquide jaune foncé se figeant immédiatement en une masse cristalline peu colorée.

Le composé étant volatil à une température très-voisine de celle qui détermine sa destruction, ne peut être volatilisé que sous l'influence d'un courant gazeux qui l'entraîne mécaniquement. Dans sa préparation, le courant gazeux est fourni par l'excès d'oxyde de carbone. Distillé seul dans une très-petite cornue, il est partiellement entraîné par les produits de sa décomposition.

L'action d'une chaleur forte et vivement appliquée sur le composé platinique placé dans une toute petite cornue, fournit un moyen commode et rapide pour obtenir le gaz phosgène qui se trouve cependant souillé d'oxyde de carbone.

2° *Action de l'eau*. Le composé platinique est très-sensible à l'action de l'humidité. Exposé à l'air humide, il noircit en peu d'instants. L'eau le décompose avec effervescence; il se dégage de l'acide carbonique mêlé d'oxyde de carbone, il se précipite du platine métallique sous forme d'un noir très-divisé, retenant au plus 2 à 3 p. $^0/_0$ de chlore. L'eau, séparée par filtration du noir, renferme de l'acide chlorhydrique. Je n'ai pu y démontrer la présence de l'acide formique ni celle de l'acide oxalique.

Les modes de production et de décomposition du composé platinique ne laissent aucun doute sur sa constitution ; il est formé de platine, de chlore et d'oxyde de carbone.

La formule la plus simple et que l'on est tenté d'adopter serait :

$$COPtCl^2$$

donnant par la chaleur :

$$COPtCl^2 = COCl^2 + Pt$$

et par l'eau

$$COPtCl^2 + H^2O = CO^2 + Pt + 2ClH.$$

Cette formule exige :

Carbone	4,05
Platine	66.55
Chlore	23,90

Quelques analyses faites avec le produit brut m'ont donné les résultats suivants : l'analyse peut être faite en dosant le carbone comme à l'ordinaire; quant au platine et au chlore, on décompose un poids donné par l'eau en ajoutant un peu d'ammoniaque et en chauffant quelques instants au bain-marie, filtrant et lavant. Le platine resté sur le filtre est calciné et pesé. Le liquide filtré est précipité par le nitrate d'argent en présence de l'acide azotique. Ou bien on dose le platine sur une portion séparée, en décomposant la matière placée au fond d'un creuset en porcelaine, par un peu d'eau, desséchant avec précaution et calcinant; le chlore est dosé sur une autre portion au moyen de la chaux.

1. Matière, 0,448. Platine (2e méthode), 0,278.
2. Matière, 0,812. Platine (1re méthode), 0,500.
3. Matière, 1,3025. Chlorure d'argent (1re méthode), 1,258.
4. Matière, 1,433. ClAg 1,317 Pt = 0,888 (1re méthode).
5. Matière, 2,0878. Pt 1,302.
6. Matière, 1,0135. Al. Carb., 0,194.

Nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II,	III.	IV.	V.	VI.
Platine	62,06	61,57	»	61,9	62,3	»
Chlore	»	»	23,8	22,7		»
Carbone	»	»	»			5,22
Oxygène	»	»	»			

Malgré la concordance sensible de ces résultats obtenus avec des produits provenant de diverses opérations, j'ai pensé que la différence très-notable entre le platine trouvé (62 en moyenne) et le platine calculé pour la formule $COPtCl^2$ pouvait tenir à la présence d'une cer-

taine quantité de chlorure platinique; j'ai dû chercher les moyens de purifier le corps et de le faire cristalliser. Après quelques essais, j'ai constaté que le tétrachlorure de carbone séché sur le sodium se prêtait à cette opération.

Ce liquide dissout facilement le corps à chaud et le dépose par le refroidissement sous forme de fines aiguilles jaunes. On décante l'eau mère et l'on dessèche à 50° dans un courant d'air sec.

Le produit ainsi purifié a donné :

1. Matière, 0,663. ClAg, 0,6175. Pt, 0,421 (1re méthode).
2. Matière, 1,1885. Pt, 0,757 (2e méthode).
3. Matière, 0,595. ClAg, 0,563 (2e méthode).
4. Matière, 1,269. Ac. carb., 0,250.
5. Matière, 0,785. Ac. carb., 0,131.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Platine	63,5	63,7	»	»	»
Chlore	22.9	»	23,4	»	»
Carbone	»	»	»	5,3	4,55
Oxygène	»	»	»	»	»

Le produit pur ne s'éloigne donc pas beaucoup par sa composition du produit brut. Les résultats analytiques ne permettent donc pas d'adopter la formule $COPtCl^2$ et conduisent à l'expression $(CO)^3Pt^2Cl^4$, qui donne :

Platine	63,5
Chlore	22,9
Carbone	5,8
Oxygène	7,8

On s'explique ainsi la présence de l'oxyde de carbone qui accompagne l'acide carbonique ou le gaz phosgène dans les produits de décomposition par l'eau ou par la chaleur.

Quant à la constitution chimique, elle peut recevoir une interprétation naturelle. Deux atomes de platine tétratomique sont reliés en une chaîne fermée par trois chaînons de carbonyle diatomique, les quatre affinités restantes sont saturées par du chlore.

D'après cela, on peut le considérer comme du tétrachlorure de diplatino-carbonyle

Le composé plus simple $COPtCl^2$ serait le dichlorure de platino-carbonyle.

Il serait possible qu'en chauffant le produit précédent à une température convenable, on arrivât à dégager CO et à former $2(COPtCl^2)$.

Voici encore quelques réactions que je crois nouvelles, qui m'ont fourni du gaz phosgène.

Si dans le tétrachlorure de carbone CCl^4 on remplace Cl^2 par O, on doit obtenir $COCl^2$.

Je suis arrivé à ce résultat :

1° En chauffant en vase clos à 200° pendant plusieurs heures, un excès de perchlorure CCl^4 avec de l'oxyde de zinc sec.

$$CCl^4 + ZnO = CCl^2O + Cl^2Zn.$$

Mais comme l'oxyde de zinc réagit sur l'oxychlorure de carbone d'après l'équation

$$ZnO + CCl^2O = ZnCl^2 + CO^2,$$

le gaz qui s'échappe à l'ouverture du tube ne renferme que peu d'oxychlorure (1/20 environ) mélangé de beaucoup d'acide carbonique. Cependant j'ai pu nettement le caractériser par son odeur suffocante et sa décomposition par le sodium qui donne CO;

2° En faisant passer sur de la ponce chauffée à 400° environ un mélange de vapeur de chlorure de carbone et d'oxyde de carbone, il se produit beaucoup d'oxychlorure, probablement d'après l'équation

$$2(CCl^4) + CO = COCl^2 + C^2Cl^4;$$

3° De même, un mélange d'acide carbonique et de vapeur de chlorure de carbone, fournit en passant sur de la ponce à 400° des quantités très-notables de gaz phosgène, probablement d'après l'équation

$$CCl^4 + CO^2 = 2COCl^2.$$

Ces deux réactions pourraient aisément servir à la préparation de ce gaz qui, à vrai dire, ne serait pas pur, mais ne contiendrait que de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique;

4° Il est possible que l'anhydride hypochloreux, en réagissant sur le sulfure de carbone qu'il faudrait étendre de beaucoup de chlorure de carbone, donnerait du gaz phosgène en même temps que du chlorure de thionyle. On sait, en effet, d'après les recherches de M. Wurtz, que Cl^2O s'unit directement à S pour donner $SOCl^2$; avec S^2C on aurait peut-être

$$S^2C + 3Cl^2O = 2SOCl^2 + COCl^2.$$

Sur la présence, dans les anilines commerciales, d'un alcaloïde isomère avec la toluidine, par M. A. ROSENSTIEHL.

Avant 1863, l'aniline était considérée comme le seul alcaloïde nécessaire à la production des sels de rosaniline; lorsque Hofmann eut

démontré que le concours simultané de l'aniline et de la toluidine était indispensable, on s'appliqua à produire ces deux alcaloïdes séparément, et à l'état de pureté; on espérait, par leur mélange judicieux, pouvoir obtenir des rendements beaucoup plus considérables.

Le problème de la séparation industrielle de ces alcaloïdes a été résolu depuis par M. Coupier. Ce chimiste opère la séparation de la benzine et du toluène par condensation fractionnée, et il obtient ainsi des hydrocarbures dans un état de pureté qui ne laisse presque rien à désirer. Il était permis de croire qu'avec ces matières premières on obtiendrait des alcaloïdes complétement purs. Si cette prévision a été réalisée pour l'aniline, il n'en est pas de même pour son homologue supérieur.

Les résultats auxquels M. Coupier est arrivé ont mis en relief un fait remarquable, sur lequel on a peu insisté jusqu'ici, c'est qu'avec le toluène du goudron de houille, offrant tous les caractères d'un principe immédiat unique, on n'obtient jamais de la toluidine pure. Le produit obtenu par M. Coupier est liquide; il ne cristallise jamais totalement, et cependant son point d'ébullition est exactement à 198°, et sa composition élémentaire est celle de la toluidine. Le même fait a été remarqué par Graefinghoff (1) et dans les mêmes conditions. Ce chimiste a émis l'opinion que la toluidine pouvait exister sous deux modifications, l'une liquide, l'autre solide; mais il n'a pas signalé d'autres caractères distinctifs.

Des anomalies semblables ont été observées pour le nitrotoluène.

M. Jaworsky a découvert un nitrotoluène cristallisé; M. Alexeyeff (2) a démontré que ce produit se transforme en toluidine totalement cristallisable.

M. Kekulé (3) pense que le nitrotoluène cristallisé est le vrai nitrotoluène pur, tandis que le produit liquide connu jusqu'ici n'avait cette forme qu'à cause d'une substance étrangère empêchant la cristallisation. Il y a des houilles qui fournissent un toluène presque complétement transformable en nitrotoluol cristallisé; telles sont les houilles écossaises (4).

Ces diverses observations font penser que le toluène de goudron de houille n'est peut-être pas un principe immédiat unique, mais plutôt un mélange de deux ou de plusieurs isomères.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 221.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., 1867, p. 377.
(2) *Loc. cit.*
(4) Communication verbale de M. Martius.

Cette hypothèse reçoit un appui sérieux dans les résultats de l'analyse immédiate de la toluidine liquide de M. Coupier.

En avril 1866, ce fabricant a présenté à la Société industrielle de Mulhouse une note dans laquelle il annonce la transformation de sa toluidine exempte d'aniline, en une matière colorante rouge, qu'il propose d'appeler « rouge de toluène » et qu'il considère comme différente des sels de rosaniline. L'examen de ces divers produits m'ayant été confié par le Comité de chimie, j'ai pu constater une partie des faits annoncés par l'auteur.

Sans revenir sur ce travail préalable, qui est inséré dans le *Bulletin de la Societé industrielle* (1866, p. 164), je ne veux rappeler ici que les principaux résultats auxquels je suis arrivé.

Quand on traite la toluidine de M. Coupier par l'acide arsénique, on obtient une matière rouge cristallisable ressemblant à la fuchsine; le rendement en petit est de 39 à 40 p. $^0/_0$ de rouge cristallisé et séché à 100° (dans le calcul du rendement on a défalqué le poids des échappées du poids d'alcaloïde mis en expérience).

Si on soumet au même traitement des mélanges d'aniline et de toluidine pures, on obtient des rendements bien plus faibles; le maximum trouvé a été de 22,5 p. $^0/_0$, pour un mélange contenant parties égales des deux bases. Pendant cette expérience on retrouve, sous forme d'échappées, environ 20 p. $^0/_0$ d'aniline, de sorte que ce qui concourt à la formation du rouge se compose de 2 parties toluidine, 1 partie aniline; ce rapport répond aussi à la théorie de la formation des sels de rosaniline.

Quoique les chiffres que je reproduis ici aient été obtenus en petit et soient plus faibles que ceux annoncés par M. Coupier, je dois faire remarquer qu'ils sont comparables entre eux. Les expériences ont été faites simultanément, dans le même bain d'huile, et on opérait en même temps sur un type qui servait de témoin. J'ai si souvent répété ces essais, que je puis énoncer avec une entière certitude la proposition suivante : L'alcaloïde préparé par M. Coupier, qui présente le point d'ébullition et la composition de la toluidine, fournit plus de matière colorante rouge qu'un mélange d'aniline et de toluidine pures, dans les conditions les plus favorables. — Les anilines commerciales, telles qu'on les emploie actuellement, produisent en grand 27 à 30 p. $^0/_0$ de rouge cristallisé et séché à l'air; ce fait, qui peut paraître en désaccord avec mes expériences, trouvera son explication dans la suite de ce travail.

Les diverses observations qui précèdent m'ont engagé à soumettre la

toluidine à une analyse immédiate systématique, afin d'éclaircir ce point de l'histoire de la formation des matières colorantes artificielles. Ce sont les résultats de cette analyse, faite il y a plus d'un an, que j'ai résumés dans le présent mémoire, après les avoir soumis à une révision complète, exécutée sur une plus grande échelle.

C'est ici le moment de citer les personnes qui ont facilité ce travail par leur concours obligeant. Je dois des remercîments particuliers à M. Coupier, qui m'a abondamment pourvu de matières premières; à M. Coovels, l'un de mes élèves, qui a fait avec moi le plus grand nombre des analyses; à M. Gladisz, mon préparateur, qui, dans le travail de révision, s'est chargé de la détermination des solubilités.

I

Analyse immédiate de la toluidine liquide.

La méthode que j'ai adoptée repose : 1° sur la cristallisation de la toluidine; 2° sur l'insolubilité absolue de son oxalate dans l'éther exempt d'alcool.

Quand on refroidit la toluidine liquide au-dessous de 0° et qu'on y projette une goutte d'eau ou un cristal, on voit se former des lamelles qui finissent par envahir toute la masse, qui paraît alors complétement solidifiée; cependant, il reste une quantité notable de liquide mère interposé entre les lames; ce liquide possède le même point d'ébullition et la même composition élémentaire; en répétant le traitement, on peut en séparer de nouvelles quantités de toluidine; mais au bout de 4 ou 5 opérations, le liquide restant refuse de cristalliser, même quand il est refroidi très-fortement. Dans une expérience, on a séparé ainsi environ 32 p. % de l'alcaloïde à l'état cristallisé. Ce qui est resté est transformé en oxalate (neutre) et épuisé à l'éther. L'oxalate de toluidine ne se dissout pas. L'éther renferme : 1° de l'alcaloïde non saturé; 2° un oxalate cristallisé presque blanc.

On sature l'alcaloïde libre par l'acide oxalique, et on traite de nouveau par l'éther.

On obtient ainsi un oxalate cristallisé dans ce dissolvant, et que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau ou l'alcool. Cet oxalate, décomposé par la soude, fournit une base liquide, qui bout à 198°, et ne donne plus de rouge par l'acide arsénique. Dans l'expérience citée, le rendement a été de 36 p. % du poids total de toluidine mise en expérience. Son analyse conduit à la formule C^7H^9Az.

Avant de considérer définitivement ce corps comme un isomère de

la toluidine, j'ai voulu me procurer un dérivé, bien cristallisé, dont l'analyse ne pût plus laisser aucun doute. Ce corps s'est produit accidentellement, en desséchant l'oxalate à une température un peu supérieure à 100°; j'ai obtenu, en le faisant recristalliser dans l'eau de fort belles aiguilles soyeuses, très-longues, et dont la forme contraste beaucoup avec celle de l'oxalate, qni ne produit que des paillettes petites et flexibles. Ces aiguilles, après avoir été recristallisées une deuxième fois, et séchées dans le vide, ont fourni à l'analyse les nombres suivants, qui sont la moyenne de 7 dosages de carbone et d'hydrogène et de 3 dosages d'azote très-concordants.

	Trouvé.	Calculé.
C	67,2	67,1
H	6,4	6,39
N	9,6	9,7
O	—	

Cette composition correspond à la formule $C^{16}H^{18}N^2O^3$, qui est celle de l'oxalate moins une molécule d'eau.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^7H^{10}Az)^2 \end{matrix}\right\} O^2 - H^2O = Az^2 \left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^7H^7)^2, H^2O. \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

Ce corps est donc l'intermédiaire entre l'oxalate et l'oxamide correspondante.

Il possède les caractères d'une amide; sa dissolution ne précipite pas les sels de calcium; la soude caustique bouillante le décompose en oxalate de sodium, et la base est mise en liberté. A 120°, il fond en perdant une nouvelle molécule d'eau et en se transformant en amide. Cette dernière est complétement insoluble dans l'eau, indécomposable par la soude caustique bouillante; elle bout à 240° et se volatilise sans décomposition.

Le composé correspondant préparé avec la toluidine cristallisée ne fond qu'à 220° et n'est pas volatil; il se charbonne; il n'a pas été analysé.

La base préparée avec cette amide cristallisée, a été trouvée identique avec celle extraite de l'oxalate; elle a donné à l'analyse les nombres suivants, qui sont une moyenne de trois combustions et de deux dosages d'azote.

	Trouvé. —	Calcul pour C^7H^9Az.	Calcul pour C^6H^7Az.
C	78,8	78,5	77,4
H	8,4	8,4	7,5
N	13,2	13,0	15,0

Cet alcaloïde présente donc définitivement la composition de la toluidine.

Comme sa constitution m'est encore inconnue, je propose de l'appeler provisoirement pseudo-toluidine. — C'est un liquide incolore quand elle est fraîchement distillée; elle se colore lentement à l'air, et moins facilement que l'aniline; son odeur est faible et spéciale, elle est fortement réfringente, mais sans action sur la lumière polarisée. Sa densité est presque celle de l'eau, 1,0002 (à 16°,3). Elle bout à 198° sous la pression de 744mm. — Si elle est humide, son point d'ébullition descend à 195°, et reste stationnaire à cette température.

La pseudotoluidine ne paraît identique ni avec la méthylaniline, qui bout à 192° et se colore en bleu par le chlorure de chaux (1), ni avec la base décrite par M. Limpricht, sous le nom de benzylamine (2) et qui bout à 183°, ni avec l'alcaloïde décrit par M. Mendius (3), et qui distille entre 182 et 187°,5.

II

Comparaison de la pseudotoluidine avec l'aniline et la toluidine.

Pour achever de caractériser cette base, j'ai voulu comparer quelques-unes de ses combinaisons avec les dérivés correspondants de l'aniline et de la toluidine.

J'ai dû me procurer ces trois alcaloïdes entièrement purs, et je veux indiquer ici la méthode de préparation qui a été adoptée, afin que l'on soit à même de juger du degré de confiance qu'on peut accorder à mes observations. Les matières premières employées sont les alcaloïdes de M. Coupier.

Préparation de l'aniline pure : L'aniline de M. Coupier contient environ 95 p. % de l'alcaloïde de ce nom et 5 p. % environ d'un mélange de toluidine et de pseudotoluidine. Pour enlever cette dernière, on s'est basé sur la solubilité de son oxalate dans l'éther, tandis que l'oxalate d'aniline ne se dissout que difficilement et en fort petite quantité. Pour enlever la toluidine, on a utilisé la différence de solubilité des chlorures, qui est très-grande, ainsi qu'on le verra plus bas. — L'aniline a été transformée en oxalate, et ce dernier épuisé à l'éther, dans un appareil Payen, où il a été soumis à un courant continuel et dissolvant pendant 300 heures environ. On a renouvelé les surfaces plu-

(1) Hofmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIV, p. 150.

(2) *Loc. cit.*, t. CXIV, p. 304.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, 1862, p. 259.

sieurs fois; il s'est dissous fort peu de substance; l'oxalate restant, ne donnant plus la réaction de la pseudotoluidine, on l'a transformé en chlorure; la dissolution de ce sel a été évaporée de manière à obtenir trois dépôts successifs de cristaux, que l'on a fait cristalliser séparément, exprimer et sécher. On a déterminé la solubilité de chaque dépôt à la même température.

La détermination de la solubilité jouant un rôle important dans le présent travail, je décrirai ici la méthode qui a été employée.

Chaque dépôt a été dissous dans un peu d'eau bouillante, de manière à laisser un excès de cristaux; on a abandonné ces dissolutions au refroidissement, dans une cave, où on les a fait séjourner pendant 4 ou 5 jours; cette précaution est nécessaire parce que ces dissolutions se sursaturent facilement et ne laissent déposer le sel dissous qu'avec une grande lenteur. Au bout du temps indiqué, on a filtré les eaux mères sur un filtre sec, dans un vase taré, on a pesé et évaporé dans un petit séchoir chauffé à 80° jusqu'à ce que le poids soit resté invariable. Voici les chiffres trouvés pour le chlorhydrate d'aniline :

N° des dépôts.	Poids du sel dissous dans 100 p. d'eau à 17°,7.
1	129,1
2	129,5
3	129,6

Moyenne, 129,4 (Gladisz).

La forme cristalline de ce chlorure est indéterminable. Il se colore rapidement à l'air; il se forme une matière verte, insoluble, semblable au noir d'aniline.

L'oxalate cristallise facilement; la forme des cristaux dérive du prisme droit à base rectangulaire.

C'est le plus soluble des trois oxalates, quand on emploie l'eau comme dissolvant; il se dissout en très-petite quantité dans l'éther.

Préparation de la pseudotoluidine : La méthode de préparation a déjà été décrite; mais pour constater que ce corps est bien un principe immédiat unique, on a préparé le chlorure, que l'on a séparé en trois dépôts successifs. Voici la solubilité de ce chlorure :

N° des dépôts.	Poids du sel dissous. dans 100 p. d'eau à 15°,5.
1	37,2
2	37,5
3	37,4

Moyenne, 37,4 (Gladisz).

La forme cristalline de ce chlorure est celle d'un prisme droit à base

rectangulaire, combiné avec le prisme à base rhombe; le prisme est fermé par un toit, dont la ligne de faîte est parallèle à la petite diagonale de la base. Dans quelques cristaux, le prisme à base rhombe est combiné avec une lame dont les faces sont parallèles à la grande diagonale, et le prisme est ouvert.

Ce sel possède une propriété que je n'ai pas encore observée sur d'autres cristaux : quand la dissolution d'où ils se déposent est colorée, la matière colorante s'accumule aux deux extrémités de l'axe moyen du prisme, et le milieu du cristal est incolore. J'ai vu des cristaux où les deux extrémités possédaient des colorations sensiblement complémentaires : l'une était rouge violacé, l'autre d'un vert jaunâtre.

La forme cristalline de l'oxalate est indéterminable. Il forme de petites paillettes nacrées flexibles ; sa solubilité dans l'eau est moyenne entre celle des dérivés correspondants de l'aniline et de la toluidine; on a déjà parlé de sa solubilité dans l'éther.

Préparation de la toluidine. Il est fort difficile d'obtenir cette base entièrement privée d'aniline. J'ai employé l'oxalate insoluble dans l'éther, qui forme le résidu de la préparation de la pseudotoluidine (1).

Cet oxalate a été soumis à un courant d'éther, dans un appareil Payen, pendant 1,000 heures; au bout de ce temps, il contenait encoredes traces d'aniline. Il a été transformé en chlorure, et séparé en quatre dépôts, dont voici les solubilités respectives :

Numéros des dépôts.	Poids du sel dissous dans 100 p. d'eau à 11°.	
1	22,9	
2	22,9	
3	22,9	
4	23,0	(Gladisz.)

On n'a conservé que les trois premiers dépôts, le dernier étant trop coloré.

Ce chlorure est le plus facile à obtenir incolore; il ne contenait plus d'aniline.

Sa forme cristalline dérive du prisme clinorhombique; ce prisme est combiné avec une lame dont les faces sont parallèles à la grande diagonale de la base; il est fermé, soit par un toit, soit par une pyramide à quatre pans.

L'oxalate présente la forme du prisme orthorhombique, ou une combinaison de deux prismes ouverts de ce système. C'est le moins soluble

(1) La toluidine liquide de M. Coupier, qui a servi à cette préparation, contenait environ 2 p. % d'aniline.

dans l'eau des trois oxalates : 1 kilogr. d'eau à 8°,2 dissout en 8gr,36. Il est aussi insoluble dans l'éther que le sulfate de baryte l'est dans l'eau.

III

Réactions colorées.

Depuis que l'aniline se trouve dans le commerce, on a publié un certain nombre de réactions fort sensibles que l'on indiquait comme caractéristiques de cette base. Dans le courant des recherches que j'ai faites sur la pseudotoluidine, j'ai eu maınte occasion de reconnaître combien ces réactions sont variables et indécises quand on opère sur des mélanges.

J'ai cru devoir étudier ces réactions avec mes alcaloïdes purs ; j'ai pu relever quelques erreurs dues à ce que l'on opérait avec des anilines commerciales, trouver quelques réactions nouvelles et enfin déterminer les conditions du maximum de sensibilité.

Tous les corps oxydants proposés pour développer des colorations diverses se réduisent à deux types dont l'action est diamétralement opposée. L'un de ces types comprend le chlore et l'oxygène actif ; l'autre, l'acide nitrique et les mélanges qui lui donnent naissance.

Dans les réactions que je vais décrire, le dissolvant joue un grand rôle ; ceux qui sont les plus pratiques sont : l'eau et l'éther, employés simultanément, ou l'acide sulfurique bihydraté.

Réactions basées sur l'emploi de l'acide sulfurique.

On sait que les acides énergiques font virer le violet Perkin d'abord au bleu, puis au vert et enfin au jaune. On peut considérer ces colorations comme correspondant à des sels polyacides de la mauvéine. La coloration bleue est, de toutes celles qu'on peut produire, la plus intense ; c'est donc celle que l'on doit chercher à obtenir quand on veut rendre visibles de petites quantités de matière colorante.

Quand on arrose sur une plaque de porcelaine, un sel d'aniline avec de l'acide sulfurique concentré, et qu'on introduit dans le mélange un cristal d'un bichromate, il doit se développer une coloration bleue ; mais cette dernière ne se manifeste pas toujours, et si elle se produit, elle est très-fugace. Si on varie les conditions de l'expérience, si, par exemple, on dissout l'aniline et le réactif dans l'acide sulfurique concentré, il ne se produit par le mélange, le plus souvent, qu'une légère coloration verte ; mais si on expose le mélange à l'air, la coloration bleue apparaît peu à peu, puis elle disparaît en faisant place à un violet terne et peu intense. On peut hâter le développement de la co-

loration en dirigeant l'haleine sur le mélange acide étalé sur une soucoupe. Ces changements tiennent aux variations de la concentration de l'acide. On peut faire l'expérience suivante, qui est très-convaincante.

On dissout l'aniline sèche dans l'acide sulfurique d'une densité de 1,84, on ajoute un peu d'acide chromique dissous dans le même véhicule; le liquide ne se colore pas; puis on ajoute de l'eau goutte à goutte et lentement : la coloration bleue se montre très-belle et très-intense, quand l'acide sulfurique est étendu de la moitié de son volume d'eau, elle pâlit avec plus d'eau, et passe au violet sale très-peu intense quand l'acide est étendu d'un peu plus de son volume d'eau. Cet essai prouve que la concentration la plus avantageuse est celle qui correspond à l'acide SO^4H^2,H^2O. Je prépare ce mélange à l'avance, et il me sert de dissolvant non-seulement pour les alcaloïdes, mais aussi au besoin pour les réactifs.

Les agents oxydants qui donnent dans ce cas du bleu avec l'aniline, sont :

Les chromates, permanganates, chlorates, hypochlorites, le chlore, les bioxydes de manganèse et de plomb, l'oxygène qui se dégage au pôle positif de la pile, un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique.

La pseudotoluidine donne les mêmes colorations, de sorte que cette réaction si sensible cesse d'être caractéristique pour l'aniline.

La toluidine ne donne aucune coloration. (Tout au plus une coloration jaunâtre.)

Si maintenant on change de réactif, si on prend l'acide nitrique tout en conservant le même dissolvant, on arrive à des réactions exactement inverses.

L'aniline et la pseudotoluidine ne donnent aucune coloration, tandis que la toluidine se colore. Cette réaction colorée de la toluidine est la seule que je connaisse, qui puisse servir à caractériser cette base et à la découvrir en présence de l'aniline et de la pseudotoluidine. On dissout la toluidine dans l'acide sulfurique bihydraté, on verse quelques centimètres cubes de cette dissolution dans un tube, *bien sec*; puis on introduit rapidement une goutte d'acide nitrique suspendu à une baguette de verre, dans le sein du liquide, et on agite. On voit alors, dans l'espace d'une seconde, le liquide se remplir de veines bleues très-belles, qui augmentent d'intensité de manière à colorer toute la masse en bleu foncé; au bout d'une minute, la couleur passe au violet, et au bout de quelques heures elle est brune. Je dois avertir cepen-

dant que cette expérience est assez délicate à réussir; elle exige l'observation exacte des conditions que je viens d'indiquer; la réaction est d'autant plus belle et plus stable, que l'acide employé se rapproche plus de la composition SO^4H^2,H^2O; un peu d'eau suffit pour qu'on n'obtienne plus qu'une coloration violacée de peu d'éclat. De même, la toluidine doit être très-pure; un peu d'aniline ou de pseudotoluidine suffisent pour qu'on n'obtienne plus qu'une coloration rouge-sang. C'est cette dernière réaction qui a été indiquée par M. Braun, comme très-sensible pour découvrir les nitrates. M. Braun opère avec l'aniline commerciale, et on voit que la réaction ne se fait que parce que cette dernière contient de la toluidine.

Comme les chlorates ne donnent dans le même cas qu'une coloration orange peu intense, la toluidine peut servir à distinguer de petites quantités de nitrates en présence des chlorates. De toutes les réactions usitées dans les laboratoires, elle est la plus sensible et la plus sûre; elle décèle les nitrates mélangés à des quantités considérables de chlorures; on sait que, dans ce cas, la réaction si nette du sulfate ferreux perd totalement sa sensibilité. J'ai fait l'expérience suivante :

A 10 grammes de chlorure de sodium sec on a mélangé $0^{gr},01$ de nitre.

De ce mélange finement pulvérisé on a pris $0^{gr},01$, contenant par conséquent 1/100 de milligramme de nitrate; en arrosant ce mélange avec la solution sulfurique de toluidine, on observe encore nettement une zone bleue, à la surface de contact.

En résumé, l'emploi de l'acide sulfurique comme dissolvant conduit à une réaction qui permet : 1° de trouver de petites quantités de nitrates en présence de chlorures et de chlorates; 2° de découvrir la toluidine en présence de l'aniline et de la pseudotoluidine.

Réactions basées sur l'emploi simultané de l'eau et de l'éther :

L'oxydant qui donne dans ce cas les plus belles réactions, c'est le chlorure de chaux. Il faut opérer sur les alcaloïdes libres et non sur les sels. En présence de l'éther, la belle réaction de Runge devient bien plus nette et plus sensible. Ce dissolvant enlève les substances brunes qui masquent la coloration bleue, et qui l'ont fait considérer comme fugace. Il devient possible, à l'aide de cette modification, de reconnaître de très-petites quantités d'aniline en présence des deux autres bases. On dissout l'alcaloïde dans l'éther, on ajoute un volume égal d'eau, puis goutte à goutte une dissolution de chlorure de chaux, et on agite fortement après chaque addition; moins il y a d'aniline, plus il faut ajouter du réactif pour que la coloration paraisse. Elle est

franchement bleue en présence de la toluidine, et verdâtre en présence de la pseudotoluidine. On obtient de bons résultats en employant pour 1 gramme d'alcaloïdes, 5 centimètres cubes d'une dissolution de chlorure de chaux d'une densité = 1,055 (7 à 8 B^{é}).

La méthode que je viens de décrire permet aussi de découvrir la pseudotoluidine : dans ce cas, on décante la couche éthérée après l'action du chlorure de chaux ; on la verse dans un tube contenant de l'eau pure, et on ajoute une goutte d'un acide étendu ; on agite : il se développe dans l'eau une magnifique coloration rouge, qui peut être comparée, comme richesse et intensité, à celle d'un permanganate. Cette réaction est très-sensible ; on découvre par cette méthode la pseudotoluidine dans des mélanges d'alcaloïdes ; ni l'aniline, ni la toluidine ne donnent de coloration.

Si on veut employer les chromates comme oxydant, le mieux est d'opérer sur les sels, à froid, et en présence d'un excès de chromate, afin d'épuiser son action, ce qui n'a lieu en général, qu'au bout de 24 heures.

On observe alors que l'aniline donne un précipité noir verdâtre ;

La pseudotoluidine de même ;

La toluidine un précipité brun.

Si on ajoute alors une base (soude) et qu'on agite avec l'éther, on remarque les colorations suivantes :

L'éther se colore en jaune, orange, brun, avec l'aniline et la toluidine. Il se colore en beau violet, bleu intense : pseudotoluidine.

La matière violette qui a pris naissance dans ces conditions, offre ceci de remarquable, qu'elle est basique, que ses sels sont bleus et insolubles dans l'eau (il suffit d'agiter la solution éthérée avec de l'eau acidulée), mais solubles en bleu dans l'alcool.

On voit donc que la pseudotoluidine, sous l'influence des oxydants, en présence de l'eau, donne deux matières colorantes distinctes : 1° avec le chlorure de chaux une base incolore, soluble dans l'éther, dont les sels sont d'un beau rouge violacé ; 2° avec le bichromate de potasse une base violette, soluble dans l'éther, dont les sels sont bleus. Ces 2 matières paraissent facilement se transformer l'une dans l'autre : j'ai remarqué la formation du sel bleu insoluble, dans quelques cas, en même temps que celle de la matière colorante rouge par l'action du chlorure de chaux seul.

En résumé, la réaction la plus sensible pour l'aniline est celle de Runge, modifiée par l'addition d'éther : *c'est aussi la seule caractéristique.*

La réaction la plus sensible de la pseudotoluidine se produit avec le

chlorure de chaux en présence de l'éther : formation d'une base colorable en rouge par les acides.

IV

Influence de la pseudotoluidine dans la formation des matières colorantes.

Les anilines commerciales contiennent de notables proportions de pseudotoluidine; il est facile de s'en assurer à l'aide des réactions colorées que j'ai indiquées plus haut. J'ai étudié son influence : 1° dans la production des noirs; 2° dans la production des rouges (fuchsines).

1° On sait, d'après les essais de M. Horace Koechlin, que la toluidine, soumise au traitement pour noir, ne donne que des nuances fauves; sa présence dans les anilines commerciales est une cause de pertes. Il n'en est pas de même de la pseudotoluidine, ainsi que cela a été démontré par l'essai suivant. On a employé dans cette expérience des sels d'une pureté éprouvée.

	N° 1.	N° 2.
Chlorhydrate d'aniline	$6^{gr},5$	»
Chlorhydrate de pseudotoluidine (quantité équivalente)	»	$7^{gr},2$
Chlorate d'ammoniaque (dissolution à 10° AB), contenant 5 millièmes de cuivre	$30^{gr},0$	$30^{gr},0$

A l'aide d'un mélange d'eau, d'amidon grillé et de gomme adraganthe, on a amené le volume des couleurs à 100 centimètres cubes; on a imprimé des bandes sur calicot, et exposé à l'étendage pour noir d'aniline, pendant 48 heures.

Les échantillons avaient alors l'aspect suivant : Aniline : vert franc très-foncé; pseudotoluidine : vert bleu très-foncé.

Après le dégorgeage en solution bouillante de carbonate de soude, les bandes à l'aniline avaient viré au bleu-indigo foncé; les bandes à la pseudotoluidine étaient d'un noir-violet très-intense.

2° La pseudotoluidine, chauffée avec l'acide arsénique, se comporte comme l'aniline; elle ne donne pas de matière colorante rouge.

Mélangée avec deux fois son poids de toluidine cristallisée, et soumise au traitement pour rouge, elle en donne 39 p. %. Cette expérience vérifie par une épreuve synthétique la composition que nous avons assignée à la toluidine liquide. On se rend difficilement compte de la composition de cette matière rouge obtenue avec des matières premières exemptes d'aniline. Les essais analytiques que j'ai faits jusqu'ici ne m'ont conduit qu'à un seul résultat positif. Par une série de cristallisations fractionnées, j'en ai séparé environ 50 p. % de chlorhydrate

de rosaniline pure. Son identité a été établie par la détermination de la solubilité et par l'analyse élémentaire du chlorhydrate et de la base libre :

Analyse de la base :

	Trouvé.	Calculé.
C	75,1	75,2
H	6,8	6,6
N	13,7	13,5
O	»	»

Analyse du chlorhydrate :

	Trouvé.	Calculé.
C	70,9	71,1
H	5,8	5,9
N	12,6	12,4
Cl	10,3	10,5

Solubilité du chlorhydrate, 2gr,8 (à 18°) par 1000 grammes d'eau.

Deux autres chlorhydrates ont été essayés comparativement :

1. Octaèdres parfaits, de la fabrique Maule, Nicholson et Cie, 2gr,3 à 22°.

2. Octaèdres très-grands mais mâclés de la fabrique Gerber-Keller à Bâle, 2gr,7 à 20°.

La formation de rosaniline est donc bien constatée, et quelque peine que l'on ait à la comprendre, il faut l'admettre : sa production est encore contrôlée par l'observation suivante : pendant la préparation du rouge par l'acide arsénique, il se forme beaucoup d'aniline, que l'on retrouve dans les échappées, et cependant, il ne se dégage aucun gaz. La formation d'aniline dans les circonstances que je viens d'indiquer, a été constatée souvent, soit avec la toluidine liquide exempte d'aniline, soit avec des mélanges de toluidine et de pseudotoluidine; elle est hors de doute, mais le fait ne sera explicable que quand on connaîtra exactement la constitution de la pseudotoluidine, et des produits secondaires de la réaction.

Comme la pseudotoluidine possède la même composition que la toluidine, il était intéressant de voir si elle pourrait remplacer cette dernière dans la formation des rouges.

J'ai mélangé 1 partie aniline, 2 parties pseudo-toluidine, et j'ai soumis ce mélange à l'action de l'acide arsénique. Il s'est produit du rouge, facilement et en abondance. Le rendement a été de 50 p. $^0/_0$, et ce rouge était bien plus pur et mieux cristallisé qu'aucun de ceux que l'on obtient avec les autres bases. D'après son mode de formation, ce rouge devait être un isomère de la rosaniline étudiée par Hofmann. Il n'a pas encore été analysé.

Conclusions. — Les anilines commerciales contiennent 3 alcaloïdes qui sont : l'aniline, la toluidine et la pseudotoluidine.

La toluidine liquide de M. Coupier contient :

Aniline	2 p. %.
Pseudotoluidine	36
Toluidine	62

2 p. pseudotoluidine	et 1 p. aniline donnent	50 p. %	de rouge.
1 p. —	2 p. toluidine	25	—
1 p. aniline	2 p. —	39	—

Si on veut déterminer la valeur d'une aniline au point de vue de la production des rouges, il ne suffit pas de déterminer le point d'ébullition moyen.

Il en est de même de l'essai des anilines pour noir; il y a trois inconnues à déterminer, et le point d'ébullition moyen ne permet de trouver qu'une seule donnée, c'est la proportion d'aniline. Toutes les méthodes qui sont fondées sur la distillation sont donc insuffisantes, elles doivent nécessairement donner des résultats en désaccord avec les rendements industriels.

En terminant, je relèverai une erreur d'observation, occasionnée par la présence de la pseudotoluidine dans les anilines à point d'ébullition élevé.

Reimann (1) recommande de doser l'aniline en transformant le produit commercial en oxalate, et à l'épuiser par l'éther; d'après lui, l'oxalate d'aniline se dissout, celui de toluidine forme le résidu.

Ce que Reimann prend pour de l'aniline, n'est autre chose que de la pseudotoluidine, et la méthode qu'il propose permet de déterminer cette dernière base.

D'après ce qui a été dit plus haut, il est presque impossible de séparer les oxalates d'aniline et de toluidine, en employant l'éther comme dissolvant.

Du rôle de l'eau dans l'électrolyse, par M. Edme BOURGOIN.

L'eau, même acidulée ou alcaline, n'est pas décomposée par le courant électrique; ce liquide ne joue, dans les phénomènes électrolytiques, d'autre rôle que celui de dissolvant et de corps hydratant. Ce qui subit exclusivement l'action du courant, c'est l'acide ou l'alcali. Voici des faits qui précisent, au moins dans un certain nombre de cas, le sens qu'il faut attacher à ces propositions.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXV, p. 49.

I.

Eau alcaline.

Lorsque l'on électrolyse de l'eau rendue alcaline par la potasse caustique, et que l'on opère à l'aide de deux compartiments égaux, communiquant entre eux par une très-petite ouverture disposée de manière à rendre tout mélange impossible, on observe que l'alcali s'accumule au pôle négatif. Si l'on recueille l'oxygène qui se dégage au pôle positif, on reconnaît que le poids de ce gaz est rigoureusement égal à l'oxygène contenu dans la potasse électrolysée. L'eau n'est pas entrée en réaction et la décomposition par le courant est la suivante :

$$KHO^2 = \underbrace{(KH)}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{O^2.}_{\text{Pôle P.}}$$

L'hydrogène du résidu (KH) se dégage, tandis que le potassium réagit sur l'eau à la manière ordinaire :

$$K + H^2O^2 = KHO^2 + H.$$

Ainsi s'explique l'accumulation de l'alcali au pôle négatif.

En résumé, tout l'oxygène tire son origine de la potasse, tandis que l'hydrogène provient en partie de la potasse, en partie de la décomposition de l'eau par le métal alcalin. S'il en est ainsi, on doit recueillir au pôle négatif deux fois plus d'hydrogène que celui qui est contenu dans la quantité de potasse qui a subi l'action du courant. C'est en effet ce que l'expérience confirme. Bref, on obtient ainsi deux volumes d'hydrogène au pôle positif, mais ces gaz ne proviennent pas de la décomposition de l'eau par le courant.

II.

Eau acidulée.

1° *Par l'acide sulfurique.* — Lorsque l'on acidule de l'eau avec de l'acide sulfurique, de manière à opérer sur une dissolution très-étendue, par exemple $SO^3HO,250Aq$, il y a concentration de l'acide au pôle positif et le courant exerce son action de la manière suivante :

$$SO^33HO = \underbrace{(SO^3 + O)}_{\text{P.}} + \underbrace{H^3.}_{\text{N.}}$$

Au pôle positif, les éléments de l'acide sulfurique anhydre repro-

duisent au sein de l'eau l'acide ordinaire, tandis que l'oxygène se dégage :

$$(SO^3 + O^3) + 3HO = SO^3 3HO + O^3.$$

Les résultats restent les mêmes quand on opère avec une solution moins étendue, par exemple $SO^3HO,100Aq$. Mais quand on cherche à électrolyser des solutions très-concentrées, telles qu'il y ait dégagement de chaleur par une nouvelle addition d'eau, par exemple,

$$SO^3HO + 25Aq,$$

les résultats que l'on obtient sont constamment compris entre

$$SO^3 2HO \text{ et } SO^3 3HO.$$

Il semble que ces deux composés subsistent au sein de la dissolution aqueuse.

Il est inutile d'insister pour voir le parti que l'on peut tirer de ces faits; s'ils se généralisent, il en résultera une nouvelle méthode non-seulement pour déterminer l'existence des hydrates, mais pour reconnaître la nature de ceux qui préexistent dans les dissolutions.

2° *Par l'acide azotique.* — De l'eau acidulée par de l'acide azotique et soumise à l'électrolyse donne des résultats qui viennent à l'appui des considérations qui précèdent.

Comme dans le cas de l'acide sulfurique, il y a concentration de l'acide au pôle positif et l'on reconnaît par expérience que la décomposition a eu lieu ainsi qu'il suit :

$$AzO^5 2H^2O^2 = \underbrace{(AzO^5 + 2O^2)}_{P.} + \underbrace{2H^2.}_{N.}$$

Seulement pour reconnaître l'action du courant, il est indispensable ici de recueillir l'oxygène qui ne donne lieu au pôle positif à aucune complication secondaire; car s'il se produit un peu d'ozone ou d'eau oxygénée, cette perturbation est assez faible pour être négligée.

Les phénomènes, par contre, sont complexes au pôle négatif. On obtient d'abord de l'hydrogène, puis le dégagement gazeux cesse presque complétement, et à ce moment le compartiment négatif est rempli de vapeurs nitreuses; des gaz apparaissent de nouveau et, à la fin de l'expérience, on constate la présence de l'ammoniaque. Bref, apparaissent successivement au pôle positif les composés suivants :

$$H;\ AzO^4;\ AzO^2;\ AzO;\ Az;\ AzH^3.$$

3° *Acide borique.* — De l'eau acidulée avec de l'acide borique ne

donne pas trace de gaz aux deux pôles, même après une action prolongée. Pour que cette expérience réussisse, il est nécessaire d'opérer sur de l'acide parfaitement pur.

Voilà donc de l'eau acidulée qui n'éprouve aucune action de la part du courant : d'où l'on doit conclure que lorsque l'acide n'est pas électrolysé, l'action est nulle, l'eau n'étant, dans tous les cas, qu'un milieu très-mobile au sein duquel s'effectuent les réactions.

4° *Acides organiques.* — J'ai déjà fait voir que l'eau acidulée avec de l'acide formique ne donne que de l'acide carbonique au pôle positif et qu'il y a régénération d'acide formique à ce pôle.

$$2(C^2H^2O^4) = 2(C^2HO^3 + O) + H^2,$$
$$2(C^2HO^3 + O) = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

Cependant une petite quantité d'oxygène peut échapper à la réaction :

$$2(C^2HO^3 + O) + H^2O^2 = 2C^2H^2O^4 + O^2.$$

Quoi qu'il en soit, toutes les circonstances de l'électrolyse s'expliquent sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la décomposition de l'eau par le courant.

L'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide oxalique conduit à la même conclusion :

$$C^4H^2O^8 = 2C^2O^4 + H^2.$$

L'acide benzoïque se comporte, en raison sans doute de sa grande stabilité, à la manière des acides minéraux, c'est-à-dire qu'il y a concentration de l'acide au pôle positif et que ce phénomène suffit pour rendre compte de la petite quantité de gaz que l'on recueille auprès des pôles.

Note au sujet de l'électrolyse de l'acide benzoïque, par M. Edme BOURGOIN.

M. Ch. Matteucci, dont la science déplore la perte récente, m'a fait parvenir un de ses Mémoires publiés à Genève en 1840. La réclamation du savant italien porte sur l'électrolyse des benzoates. L'auteur a vu dès 1840 que le courant, en agissant sur les benzoates, met de l'acide benzoïque en liberté au pôle positif. Bien que les recherches de M. Matteuci aient été entreprises à un point de vue tout différent de celui que j'ai envisagé, il m'a paru convenable de tenir compte de cette réclamation dans le Bulletin même où j'ai publié l'électrolyse de l'acide benzoïque.

Sur quelques dérivés du camphre, par M. H. BAUBIGNY.

J'ai déjà fait connaître antérieurement que le sodium réagissait sur le camphre avec l'aide d'une température de 90 à 100°. J'ai indiqué l'existence du bornéol sodé dans le mélange après l'action et fait voir que par l'addition d'iodures et bromures de radicaux alcooliques monoatomiques, on obtenait des dérivés du camphre et du bornéol dans lesquels un équivalent d'hydrogène était remplacé par le radical de l'iodure organique.

J'avais obtenu ainsi le camphre éthylé, le camphre amylé et le bornéol méthylé. Dans ces derniers temps, ayant remarqué dans la préparation du camphre éthylé qu'une grande quantité de liquide passait de 195 à 210°, j'étudiai ce liquide et pour cela j'éliminai auparavant la grande proportion de camphre qu'il tenait en dissolution. Je me fondais sur le fait que tandis que le camphre et le bornéol sont à 100° fort facilement attaqués par le sodium en donnant des composés non volatils, au contraire les dérivés du camphre et du bornéol mentionnés plus haut le sont très-peu et seulement si on les surchauffe en présence du métal alcalin. De telle sorte que, traitant la masse par le sodium et soumettant à la distillation, les dérivés éthérés seuls passaient et parfaitement purs. Ce mode de traitement appliqué au liquide bouillant de 195° à 210° dans la préparation du camphre éthylé, me réussit parfaitement et j'obtins ainsi un liquide distillant à 202° (non corrigé) qui, soumis à l'analyse, donna :

$$\text{Ɵ p. } \% = 79{,}3$$
$$\text{H p. } \% = 12{,}02.$$

La théorie exige pour $Ɵ^{10}H^{17}(Ɵ^2H^5)Θ$.

$$\text{Ɵ p. } \% = 79{,}12$$
$$\text{H p. } \% = 12{,}08.$$

Ayant ainsi obtenu le bornéol éthylé, je suis donc arrivé aujourd'hui à retirer d'une seule et même opération les deux dérivés, l'un du camphre, l'autre du bornéol.

Une seule remarque à propos du mode d'emploi du sodium pour purifier ces corps. Il ne faut dans aucun cas ajouter en une fois la quantité de sodium nécessaire pour retenir tout le bornéol et le camphre, sinon le camphre sodé et le bornéol emprisonnent le liquide et il se trouve ainsi soumis à une surchauffe qui le détruit. On doit en ajouter seulement un petit morceau à chaque opération et répéter la distillation sept à huit fois. L'obstacle est ainsi tourné.

Un caractère différentie bien ces dérivés éthérés du camphre et du bornéol. Ce dernier, traité par l'acide nitrique fumant, s'y dissout et est attaqué rapidement avec dégagement de chaleur et de vapeurs nitreuses; le camphre, au contraire, s'y dissout purement et simplement sans action ultérieure, si on ne chauffe pas. Ce genre de caractère se retrouve chez les dérivés de ces deux corps.

Les dérivés méthylés et éthylés du bornéol, en présence de l'acide nitrique, s'y dissolvent et à froid même sont rapidement attaqués avec dégagement de chaleur et de vapeurs nitreuses. Si on précipite la solution acide par l'eau après l'action, on a un corps qui possède toutes les propriétés et tous les caractères du camphre. Quant à l'éthyle et au méthyle, ils passent probablement, vu la grande quantité de vapeurs nitreuses dégagées, à l'état d'éthers azoteux.

Avec les combinaisons correspondantes du camphre, au contraire, on n'a rien. Elles sont même insolubles à froid. Si on chauffe à 100°, elles se dissolvent; mais si on laisse refroidir après 3 à 4 minutes, elles se séparent de nouveau et viennent inaltérées surnager l'acide. Si on prolonge l'action de la chaleur et qu'on la prenne supérieure à 100°, on obtient une masse visqueuse qui pourrait bien être un dérivé nitré du composé. Ce corps est beaucoup plus lourd que l'eau, tandis que la combinaison primitive est plus légère.

Si l'on différentie les dérivés du camphre et du bornéol par l'action de l'acide azotique, on peut les différentier à leur tour en bloc du bornéol et du camphre par le perchlorure de phosphore. Tandis que le camphre et le bornéol sont attaqués par cet agent à la température ordinaire, le premier lentement, il est vrai, en donnant $C^{10}H^{15}Cl$, le second instantanément avec dégagement de chaleur en fournissant du bornéol chlorhydrique $C^{10}H^{17}Cl$, au contraire les dérivés éthérés du bornéol et du camphre résistent à froid à cet agent. Seulement si l'on chauffe, l'action se développe. Si on les chauffe à 100° en tubes scellés, on voit peu à peu le perchlorure disparaître, et par le refroidissement il ne recristallise pas. Si on chauffe au delà de 100°, il y a carbonisation de la matière et dégagement d'acide chlorhydrique. Si on ouvre les tubes après 10 heures de chauffe à 100°, il ne dégage qu'une fort petite quantité d'acide chlorhydrique, si on a eu soin de refroidir avant à 20°.

Puis, si on soumet à la distillation au bain-marie sur le mercure, on a une énorme quantité de gaz consistant spécialement en acide chlorhydrique qui se dégage; mais si on le traite par une petite quantité de potasse caustique, il se réduit à un petit volume, et le gaz qui

reste possède une forte odeur alliacée, brûle avec une flamme verte et formation de vapeurs blanches et acides. Il me fut fort facile d'y constater une petite quantité de chlorure d'éthyle. Il y avait aussi une petite quantité d'un produit phosphoré résultant d'une réaction secondaire. Mais, comme j'ai pu le constater, si on a réellement :

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{15}\\C^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}O + PCl^{5} = PCl^{3}O + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{15}\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\Cl\end{matrix}\right\},$$

Vu la petité quantité de chlorure d'éthyle formé, et la quantité relativement grande de substance employée, la réaction est loin d'être complète dans ce sens, et il est fort possible que l'action se produise aussi dans un autre sens.

Ayant soumis à l'étude le mode d'action des iodures des radicaux monoatomiques, je crus devoir observer aussi celle des iodures et des bromures des radicaux diatomiques sur le mélange de camphre sodé et de bornéol sodé.

Dans ce cas, à froid, à 10° déjà dès le premier contact, une action très-vive se déclare et en même temps qu'on constate la formation de bromure ou iodure de sodium, une très-grande quantité de gaz se dégage. J'avais opéré avec du bromure d'éthylène.

Le mélange dissous dans le toluène soumis à l'analyse ne renfermait que du camphre et du bornéol régénérés. Quant au gaz, il était en presque totalité constitué par de l'acétylène facilement reconnaissable par la solution de chlorure cuivreux ammoniacal, et d'une petite quantité d'un gaz brûlant avec une flamme verte et que j'ai pu reconnaître pour de l'éthylène bromé.

Ici le bromure d'éthylène, $C^{2}H^{4}Br^{2}$, se comporte donc comme avec une solution de potasse alcoolique.

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{15}\\Na\end{matrix}\right\}O + (C^{2}H^{4}Br^{2})^{2} =$$

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{15}\\H\end{matrix}\right\}O + (NaBr)^{2} + (C^{2}H^{3}Br)^{2}.$$

Puis l'éthylène bromé en présence de l'excès de bornéol sodé et de camphre sodé se décompose à son tour comme Sawitsch (1) le constata le premier dans le cas de l'alcool sodé :

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{15}\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\Na\end{matrix}\right\}O + (C^{2}H^{3}Br)^{2} = (NaBr)^{2} + (C^{2}H^{2})^{2} + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$+ \left.\begin{matrix}C^{10}H^{16}\\H\end{matrix}\right\}O.$$

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 98, 1861.

La petite quantité d'éthylène bromé constatée n'est donc due qu'à ce qu'elle a échappé à une décomposition ultérieure.

Cette réaction explique pourquoi on ne trouve aucune trace des composés :

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{17} \\ C^2H^2 \\ C^{10}H^{17} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^{10}H^{15} \\ C^2H^2 \\ C^{10}H^{15} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix},$$

qui auraient dû prendre naissance si la décomposition avait été analogue à celle qui se passe lors de la préparation du glycol en présence de sels d'argent.

J'ai aussi étudié l'action des radicaux acides sur le mélange de camphre sodé et de bornéol sodé.

Dans une communication antérieure, j'ai déjà indiqué mes résultats relativement à l'action de l'acide acétique anhydre et du chlorure d'acétyle. Dans le second cas, l'opération est moins nette que dans le premier, c'est-à-dire avec l'acide acétique anhydre; et dans lequel j'ai pu isoler seulement le bornéol acétique, le camphre acétique, s'il se forme, ayant dû se décomposer soit par l'action de la chaleur, soit par celle de l'eau, comme on le constate pour certains composés.

M. Berthelot n'avait également pas pu, dans ses expériences antérieures, réaliser les combinaisons acides du camphre avec certains d'entre eux, par exemple : les acides stéarique (1), chlorhydrique (2) et acétique (3).

Dans ces derniers temps, M. Schützenberger profitant du pouvoir de réaction plus grand que présentent l'acide acétique anhydre et certains chlorures de radicaux acides, obtenait des composés jusqu'alors inconnus. Je voulus vérifier si ces agents me permettraient d'obtenir, par leur action directe sur le camphre avec l'aide de la chaleur, les dérivés cherchés du camphre, c'est-à-dire à radicaux acides.

Or le chlorure d'acétyle chauffé avec du camphre pendant 4 heures à 140°, puis 2 heures à 230°, n'a rien donné; c'est à peine si j'ai pu obtenir quelques traces d'acide chlorhydrique. Son action sur le camphre éthylé est également nulle.

Je suis arrivé au même résultat négatif en opérant avec l'acide acétique anhydre à 250°.

Mes essais ne furent pas plus heureux en faisant réagir à 100° sur le camphre chlorhydrique $C^{10}H^{15}Cl$, l'acétate d'argent, ou, en solution

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LVI, p. 80 (1859).

(2) *Loc. cit.*, t. LVI, p. 86-87 (1859).

(3) *Loc. cit.*, t. LVIII, p. 364 (1863).

dans l'acide acétique anhydre, l'acétate de plomb. Dans ce dernier, on constate bien au commencement la formation d'un abondant précipité de chlorure de plomb, mais jamais, dans quatre ou cinq essais, il n'a dépassé une certaine limite, et toujours une grande quantité de camphre chlorhydrique reste inaltérée.

L'étude du camphre chlorhydrique employé m'a fait supposer que cette formation de chlorure de plomb pouvait bien provenir d'une certaine quantité du composé $\text{C}^{10}H^{16}Cl^2$ qui se décomposerait en $\text{C}^{10}H^{15}Cl$ et acide chlorhydrique réagissant sur l'acétate de plomb. En tous cas, dans aucune circonstance, je ne pus arriver à constater la formation de camphre acétique.

Avant d'abandonner l'étude des radicaux acides anhydres, je voulus tenter encore un dernier essai, l'acide carbonique.

Fait-on passer dans le mélange de camphre sodé et de bornéol sodé un courant d'acide carbonique sec en maintenant le mélange vers 90-100° pour l'empêcher de se prendre en masse par le refroidissement, on le voit peu à peu s'épaissir et on obtient finalement un magma épais. A ce point, on arrête, on agite vigoureusement avec de l'eau. Deux couches se forment, l'une de toluène contenant du camphre, du bornéol; jusqu'à présent je n'y ai rien pu trouver d'autre.

Le seul mode de recherche est celui par distillation, vu que l'addition de métal alcalin aurait pour effet, si un composé à radical acide existait, de le redécomposer; ce qui est le cas avec le bornéol acétique.

Si on prend la couche aqueuse, qu'on la filtre et qu'on l'additionne peu à peu et avec précaution d'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique provenant du carbonate de soude se dégage, puis on voit la liqueur, jaunâtre d'abord, se décolorer et un très-léger précipité jaunâtre se former, c'est une masse gommeuse et d'apparence de résine poissant les doigts, etc.; on refiltre ce précipité que j'ai négligé, vu sa très-minime quantité, et dans la liqueur filtrée une seconde fois, et incolore, on fait apparaître un abondant précipipité blanc par l'addition de quelques autres gouttes d'acide chlorhydrique. On comprend pourquoi il est de toute importance d'ajouter l'acide goutte à goutte exactement comme pour un titrage.

Ce corps peu soluble dans l'eau, quoiqu'il le soit légèrement, est lavé avec ce liquide puis dissous dans l'éther dont la solution abandonnée à elle-même fournit de magnifiques cristaux dont je n'ai pu encore déterminer la forme. Ils sont fort solubles dans l'alcool, se dissolvent aussi dans la potasse caustique à froid; de cette dernière solu-

tion, le corps est reprécipité par l'acide chlorhydrique, mais pas par l'acide acétique, propriété dont nous tirerons parti plus loin.

Analysé, en prenant des cristaux provenant de la solution éthérée, ce corps a donné :

1162 mill. de CO^2 } pour 478 mill. de matière,
357 mill. de H^2O }

d'où :

C p. %	=	66,30
H	=	8,30
O	=	25,40

$$\frac{66,3}{6} = 11,05 \quad \frac{8,30}{1} = 8,3 \quad \frac{25,4}{8} = 3,175$$

d'où : $C^{11}H^8O^3$,

ou, doublant, $C^{11}H^{16}O^3$, cette formule exige en théorie :

C p. %	=	67,34
H	=	8,16
O	=	24,60
		100,00

De plus les nombres donnés par l'analyse ne correspondent nullement à une combinaison dérivée du bornéol,

c'est-à-dire $C^{11}H^{18}O^3$

exigeant :

C p. %	=	66,66
H	=	10,00
O	=	23,34
		100,00

pas même à un mélange des deux.

Ce corps qui est un acide et que je propose d'appeler acide *camphocarbonique* pour rappeler son origine, résulte donc de l'union pure et simple de camphre et d'acide carbonique. Ce qui le fait voir et confirme encore sa composition, c'est son mode de se comporter quand on le chauffe. Il se dégage CO^2 et il reste du camphre caractérisé par son odeur, son mode de cristallisation et tous ses autres principaux caractères. L'acide camphocarbonique n'a en effet nullement une odeur assimilable à celle d'un dérivé camphré. De plus, les caractères chimiques du résidu sublimé sont ceux du camphre et non du bornéol vis-à-vis le perchlorure de phosphore, si bien que s'il y a un peu de bornéol mélangé, ce dernier n'y peut exister qu'en quantité infiniment petite.

Son point de fusion paraît fixé vers 118-119°. Mais, à cette température, il se décompose déjà partiellement, on voit quelques petites bulles

gazeuses s'échapper et on a par refroidissement un phénomène de surfusion se produisant jusqu'à 65°. Veut-on vérifier avec la même matière le point de fusion, on trouve 96° pour une autre portée à 120°, la température 97°. C'est ce qui me fit supposer une décomposition partielle à 120°; et admettre qu'un mélange de camphre et d'acide pouvait bien avoir un point de fusion à une température inférieure à celles des points de fusion des deux corps, fait déjà connu. En effet, ayant mélangé à l'avance du camphre et de l'acide camphocarbonique non chauffé, en quantités indéterminées, j'eus pour ce cas le phénomène de fusion à 84° dès la première fois, et par refroidissement la surfusion se produisait jusque vers 50°. Ma supposition est donc nettement établie par cette preuve *a posteriori*.

J'ai déjà indiqué le fait que si l'acide chlorhydrique précipite l'acide camphocarbonique, l'acide acétique ne le précipite pas; grâce à ce fait, et à celui que le sel de plomb de cet acide est insoluble dans le dernier acide, on obtient facilement et fort rapidement, par l'addition d'acétate de plomb à la liqueur acétique, et en le lavant après avec de l'eau, un précipité correspondant à la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^{11}H^{15}O^{2}\\ Pb\end{matrix}\right\}O,$$

puisque la formule de l'acide est établie et que le plomb dosé dans ce sel a présenté exactement la quantité donnée par la théorie. Après l'avoir desséché dans le vide, ayant pris $0^{gr},421$, je chauffai pour décomposer le sel, oxydant à la fin quelques petites traces de plomb par l'acide nitrique, et calcinant pour avoir le tout sous forme d'oxyde de plomb, je trouvai 157 millim.; la formule

$$\left.\begin{matrix}C^{11}H^{15}O^{2}\\ Pb\end{matrix}\right\}O$$

exige $157^{mil},2$. Si l'acide eût été bibasique, il eût fallu pour

$$\left.\begin{matrix}C^{11}H^{14}O\\ Pb^{2}\end{matrix}\right\}O^{2},$$

en oxyde de plomb $234^{mil},1$.

L'acide camphocarbonique est donc monobasique, et sa formule est :

$$\left.\begin{matrix}C^{11}H^{15}O^{2}\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Si nous comparons les résultats précédents à ceux qu'on aurait dû avoir dans le cas où l'acide eût été un dérivé du bornéol, pour la formule

$$\left.\begin{matrix}C^{11}H^{17}O^{2}\\ Pb\end{matrix}\right\}O$$

on eût dû obtenir en oxyde de plomb, d'après le calcul, 156^{mil},2. La différence entre la quantité d'oxyde de plomb devant être fournie par 421 mill. de chacun des sels est donc de 1 mill. seulement. On conçoit qu'ici on ne puisse guère s'appuyer sur ce fait pour conclure à l'existance certaine d'un composé plutôt que de l'autre. Je ferai toutefois remarquer que la matière pesée dans le creuset où elle a été traitée et pesée comme oxyde de plomb, opération pendant laquelle on ne peut être exposé à la moindre erreur en opérant avec soin, a fourni non pas 156^{mil},2, mais 157^{mil},1, fait complétement d'accord avec mes conclusions antérieures basées sur l'analyse de l'acide libre et sur le mode de décomposition par la chaleur.

Je n'ai pas encore complétement étudié cet acide et n'ai pour but que de prendre date en indiquant les faits précédents.

Je ferai remarquer seulement en finissant que le sel de potasse, porté à 100° avec de la potasse caustique en solution aqueuse, résiste fort bien à la décomposition. Après une demi-heure d'ébullition, on ne perçoit que fort peu l'odeur du camphre, et si on additionne d'acide chlorhydrique, l'abondant précipité qui se forme prouve que l'acide camphocarbonique n'a pas cessé d'exister.

Je n'ai pas encore pu constater dans la réaction, ainsi que je l'ai déjà dit, la formation du composé correspondant pour le bornéol.

Sur un nouvel alcool isomérique avec l'alcool octylique, par M. Ph. DE CLERMONT.

Les expériences relatées dans cette note ont trait à un nouvel alcool obtenu avec l'octylène, et ce travail se rattache à des recherches antérieures faites sur les composés de la série octylique et en particulier sur le glycol qui s'y rapporte (1). On se rappelle que M. Wurtz a fait voir, il y a cinq ans (2), que l'hydrate d'amylène traité par l'oxyde d'argent humide donne naissance à un isomère de l'alcool amylique; il a montré en même temps qu'un certain nombre d'hydrogènes carbonés peuvent être transformés en alcools, qu'il a nommés *hydrates*. Il a constaté de plus que l'iodhydrate d'octylène, traité par l'oxyde d'argent et l'eau régénère l'hydrogène carboné en ne produisant que des traces d'un corps oxygéné. Après avoir repris ces expériences dans le laboratoire de M. Wurtz, j'ai obtenu quelques composés nouveaux dont la description suit ici.

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 98 (1865), et *Comptes rendus*, t. LIX, p. 80.

(2) *Comptes rendus*, t. LV, p. 370.

Iodhydrate de caprylène. Il se produit lorsqu'on fait chauffer au bain-marie en vase clos de l'octylène avec une solution d'acide iodhydrique saturée à zéro; au bout de quelques heures, la réaction est achevée, les deux liquides ont changé de densité, l'iodhydrate d'octylène plus lourd que l'acide iodhydrique affaibli est au fond du matras. On sépare les deux couches, on lave l'iodhydrate d'octyle formé, d'abord avec de l'eau, puis avec une lessive de potasse faible et on dessèche sur du chlorure de calcium. Le liquide est soumis à la distillation fractionnée dans le vide; ce qui passe à 120° constitue l'iodhydrate pur.

Les dosages suivants ont établi sa composition :

I. 0gr,4485 de matière ont donné 0gr,668 d'acide carbonique et 0gr,2935 d'eau.

II. 0gr,243 de matière ont donné 0gr,238 d'iodure d'argent.

	Théorie.	I.	II.
C	40,00	40,61	»
H	7,08	7,27	»
I	52,92	»	52,09

C'est un liquide huileux d'un jaune ambré, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se décompose à la lumière en même temps que de l'iode est mis en liberté; à la longue, l'altération est plus profonde et il se forme une matière charbonnée noire. Sa densité est égale à 1,337 à 8° et à 1,314 à 21°.

L'iodhydrate d'octylène coloré par l'iode est instantanément décoloré à froid par le mercure, et il se produit de l'iodure de mercure vert.

Bromhydrate d'octylène. Lorsqu'on fait agir l'acide bromhydrique concentré sur de l'octylène dans les mêmes circonstances que l'acide iodhydrique, il se produit du bromhydrate d'octylène. C'est un liquide incolore dont le point d'ébullition dans le vide est moins élevé que celui de l'iodhydrate. Le bromhydrate, pas plus que l'iodhydrate, ne donne de résultats favorables, lorsqu'on le traite par l'oxyde d'argent humide.

L'iodhydrate présentant plus de netteté dans les réactions, on s'en est servi de préférence au bromhydrate dans les expériences.

Acétate d'octylène. Lorsqu'on ajoute de l'iodhydrate d'octylène à de l'acétate d'argent délayé dans l'éther, il se produit une vive réaction : de l'iodure d'argent prend naissance, il se forme une certaine quantité d'octylène et d'acide acétique; mais en même temps on obtient un composé qui est l'acétate d'octylène. On a soin dans l'opération de mettre pour 1 molécule d'acétate d'argent 1 molécule d'iodhydrate

Le mélange est épuisé par l'éther, qui dissout tous les produits liquides; on chasse l'éther par distillation, on traite le résidu par l'eau et le carbonate de soude pour dissoudre l'acide acétique et on dessèche par le chlorure de calcium. On obtient ainsi un liquide qui est soumis à la distillation fractionnée pour éliminer l'octylène; on a finalement l'acétate d'octylène pur. Les analyses suivantes ont servi à établir sa constitution.

I. 0gr,3985 de matière ont donné 1gr,005 d'aciee carbonique et 0gr,4125 d'eau.

II. 0gr,2325 de matière ont donné 0gr,59: d'acide carbonique et 0gr,265 d'eau.

	Théorie.	I.	II.
C	69,76	68,77	69,44
H	11,62	11,50	12,66

La matière de I provenait d'un produit bouillant de 170 à 180°, et celle de II d'un liquide bouillant de 163 à 176°.

L'acétate d'octylène est un liquide incolore, d'une odeur de fruits agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est égale à 0,822 à 0°, et à 0,803 à 26°. Son point d'ébullition est inférieur à celui de l'acétate d'octyle de M. Bouis, qui est situé à 93°. On s'est assuré qu'on avait affaire à un acétate : à cet effet, le liquide a été chauffé à 180° en tube scellé avec de la potasse caustique et un peu d'eau; on a ajouté de l'eau au mélange, et la couche aqueuse distillée avec de l'acide sulfurique a fourni un liquide qui, neutralisé par l'oxyde d'argent, a donné un sel blanc présentant les caractères et la composition de l'acétate d'argent. En effet 0,276 de matière ont donné 0,1805 d'argent. D'où l'on déduit 65,39 p. % d'argent; l'acétate d'argent en renferme 64,67 p. %.

Hydrate d'octylène. Lorsqu'on distille au bain d'huile de l'acétate d'octylène avec une quantité équivalente de potasse caustique, récemment calcinée et finement pulvérisée, il se produit de l'acétate de potasse et de l'hydrate d'octylène. On soumet le distillé à des rectifications, car une partie de l'acétate se décompose en acide acétique et octylène. L'hydrate purifié par distillations fractionnées a pour formule : $C^8H^{18}O$.

Les chiffres fournis par l'analyse sont les suivants :

0gr,2735 de matière provenant d'un produit bouillant de 174 à 178° ont donné 0gr,7375 d'acide carbonique et 0gr,3425 d'eau.

	Théorie.	Trouvé.
C	73,84	73,53
H	13,84	13,91

L'hydrate d'octylène est un liquide transparent, incolore, très-mobile, non oléagineux, ne tachant le papier que d'une manière passagère, d'une odeur aromatique, d'une saveur brûlante et persistante. Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est égale à 0,811 à 0° et à 0,793 à 23°. Chauffé pendant 20 heures à 280°, il ne subit aucune altération. L'acide chlorhydrique gazeux ne paraît pas le décomposer ; mais, chauffé avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique en tube scellé, l'hydrate de caprylène donne naissance à du chlorhydrate d'octylène. Ce serait là un nouvel isomère du chlorure d'octyle de M. Bouis, un autre ayant été décrit par M. Schorlemmer (1), qui l'a obtenu en traitant l'amyle-isopropyle par le chlore.

On a chauffé en tube scellé au bain-marie de l'hydrate d'octylène avec un excès d'acide iodhydride saturé à 0° ; au bout de quelques heures, il s'est produit de l'iodhydrate d'octylène. On s'est assuré qu'il bouillait à 120° dans le vide, et un dosage d'iode a conduit à la constitution de l'iodhydrate.

Lorsqu'on ajoute 1 molécule de brome à 1 molécule d'hydrate d'octylène, le brome est absorbé, et il se produit un liquide rouge, en même temps qu'il s'élimine de l'eau. Ce mélange étant chauffé pendant quelques heures au bain-marie, la réaction s'achève, et on obtient un liquide huileux plus dense que l'eau, qu'on lave avec de l'eau, de la potasse faible et qu'on dessèche avec du chlorure de calcium. Soumis à la distillation dans le vide, ce produit fournit différents liquides, parmi lesquels on a constaté la présence du bromhydrate et du bromure d'octylène.

Les propriétés, ainsi que les réactions des composés que je viens de décrire, permettent d'admettre qu'ils diffèrent de ceux découverts par M. Bouis. Si les écarts sont ici moins prononcés que pour les premiers termes de la série grasse, cela tient sans doute à ce que le nombre des isomères possibles augmentant à mesure que la molécule se complique, les différences aussi deviennent de moins en moins sensibles.

Les limites des propriétés, tant chimiques que physiques, restant peut-être les mêmes dans toute la série grasse pour chaque terme, on conçoit que ces différences deviennent de moins en moins saillantes, lorsqu'on passe d'un isomère à l'autre et que ces isomères sont plus nombreux. Si l'on classe les isomères d'un même composé, on comprend qu'il y en ait qui se rapprochent, d'autres au contraire qui s'é-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 190 (1867).

loignent beaucoup par leurs propriétés; il semblerait que l'alcool octylique de M. Bouis et l'hydrate d'octylène constituent deux isomères assez voisins pour que les différences soient moins prononcées que celles qui existent par exemple entre l'alcool amylique et l'hydrate d'amylène.

Ces recherches sont continuées et la suite en sera publiée prochainement.

Sur un nouveau mode de formation de la résorcine, par MM. A. OPPENHEIM et G. VOGT.

Le travail que nous présentons à la Société se rattache à des recherches entreprises par l'un de nous (1) sur l'action qu'exerce l'acide sulfurique sur les chlorures organiques.

Parmi les hydrocarbures monochlorés, les seuls qu'on a reconnu n'avoir pas d'action sur l'acide sulfurique sont ceux qui sont voisins de l'essence de térébenthine (tels que les chlorures de terpinyle, $C^{10}H^{17}Cl$, de menthyle, $C^{10}H^{19}Cl$, etc.).

Les autres, d'après les connaissances acquises jusqu'à présent, forment des acides conjugués rentrant dans les trois cas suivants :

1° Ils s'ajoutent directement à l'acide sulfurique; tel est le chlorure d'allyle;

2° Ils produisent avec l'acide sulfurique de l'acide chlorhydrique et un acide conjugué exempt de chlore, le reste HSO^4 se substituant à l'atome de chlore : tels sont le chlorure d'amyle, le propylène chloré et, en général, semble-t-il, tous les hydrocarbures monochlorés de la série grasse;

3° Ou bien ils forment, avec élimination d'eau, des acides conjugués chlorés, qui dérivent, non de l'acide sulfurique, mais de l'acide sulfureux. Les chlorures de la série aromatique qui renferment le chlore dans la chaîne principale, c'est-à-dire le chlorure de phényle et ses homologues sont dans ce cas; ce mode d'action a été observé depuis longtemps (Hutchings, 1857).

Les produits formés dans les deux premiers cas étant soumis à la distillation avec de l'eau, reproduisent de l'acide sulfurique, le reste HSO^4 s'échangeant contre de l'hydroxyle. Ainsi, l'acide obtenu avec le chlorure d'allyle (acide propylsulfurique chloré) donne le dérivé hydroxylique du propyle chloré, la propylchlorhydrine, C^3H^6ClHO; l'acide amylsulfurique donne de l'alcool amylique et le dérivé sulfurique du propylène chloré, donne de l'acétone.

(1) *Comptes reudus de l'Académie de Berlin*, 1867, p. 465.

Quant aux acides résultant de la troisième espèce de réaction, on ne connaît pas de substitution semblable et il nous a paru important de combler cette lacune.

L'eau est sans action sur ces acides; par contre, la méthode employée par MM. Dusart, Wurtz et Kekulé, qui consiste dans l'emploi de la potasse fondante, conduit au résultat cherché. Restait à savoir si la potasse, en agissant sur l'acide chlorophénylsulfureux $C^6H^4ClHSO^3$, se bornerait à remplacer le reste HSO^3 par de l'hydroxyle, pour former le phénol chloré C^6H^4ClHO, ou si cette substitution s'étendrait à l'atome de chlore pour produire un des trois dérivés bihydroxyliques de la benzine.

Nous avons préparé la benzine monochlorée par l'action du chlore et de l'iode sur la benzine, puis nous l'avons combinée à chaud avec de l'acide sulfurique, nous avons saturé par du carbonate de baryum et nous avons transformé en sel de potassium le sel barytique ainsi obtenu. Nous avons ensuite fait fondre ce sel avec de l'hydrate de potassium, en différentes proportions, en remuant convenablement; la masse prend ainsi une belle coloration rouge-cerise. Si, avec l'emploi de peu de potasse, on arrête l'opération à ce moment pour reprendre la masse fondue par de l'acide chlorhydrique et de l'éther, on obtient un produit chloré qui reste dissous dans l'éther. Ce produit n'a pas pu être obtenu à l'état de pureté; il constitue très-probablement le phénol monochloré avec lequel il partage, comme on le voit, la propriété de se colorer en rouge au contact de l'air; en outre, il se comporte comme lui sous l'influence de la potasse.

En effet, si l'on continue la fusion avec une plus grande quantité de potasse, ou bien si dès l'abord on en emploie une proportion considérable, la coloration rouge disparaît de nouveau et l'on obtient, en traitant la masse fondue par de l'acide chlorhydrique et de l'éther, une solution éthérée d'un composé exempt de chlore et qui, par l'évaporation lente, se sépare en cristaux prismatiques ou tabulaires incolores.

Ces cristaux, lavés à la benzine, exprimés, distillés et soumis à une nouvelle cristallisation, furent soumis à l'analyse qui conduisit à la composition d'un dérivé bihydroxylique de la benzine $C^6H^6O^2$.

	Expérience.		
	I.	II.	Théorie.
C	65,6	65,3	65,45
H	6,3	6,2	5,45
O	»	»	29,10
			100,00

Ce composé a une saveur douceâtre; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Son point de fusion, 104°, est de 3 degrés plus élevé que celui qu'ont indiqué MM. Hlasiwetz et Barth pour la résorcine. Son point d'ébullition, qui est situé à 270-275°, coïncide avec celui de la résorcine, tandis que la pyrocatéchine bout à 245° et que l'hydroquinone se décompose par l'ébullition. Enfin, la coloration violette produite en présence du chlorure ferrique lève tous les doutes sur l'identité du corps que nous avons obtenu avec la résorcine.

Pour préparer ce corps en quantité notable, il est bon de fondre le sel sulfoconjugué de potassium avec le double de son poids d'hydrate de potassium, sans attendre que la coloration rouge de la masse fondue ait tout à fait disparu.

La solution de résorcine que l'on obtient reste quelquefois longtemps sirupeuse, sans cristalliser, mais les cristaux qui finissent alors par se former sont d'autant plus volumineux (1 1/2 millimètre). M. Rammelsberg a eu l'obligeance de les soumettre à des mesures cristallographiques :

Ce sont des prismes rhomboïdaux m dont les angles aigus sont surmontés par un biseau e^1. Le peu d'éclat des faces n'a conduit pour les angles qu'à des mesures approchées :

$m : m$	(faces du prisme)	= 118 à 119°
$e^1 : e^1$	(sommet)	= 83 à 84°
$m : e^1$		= 112 à 113°

L'arête mm est sensiblement normale sur e^1e^1 et le système est probablement rhomboïdal oblique (rhomboïdal droit d'après MM. Hlasiwetz et Barth).

Jusqu'à présent, la résorcine n'a été obtenue synthétiquement que par M. Koerner, à l'aide de *l'acide paraïodophénique* (1).

Ce nouveau mode de formation indique la position relative du chlore et de HSO^3 dans l'acide monochlorophénylsulfureux et conduit à envisager celui-ci comme un dérivé paraphénylique. En outre, cette préparation donne lieu aux réflexions suivantes. La potasse fondue n'a pas d'action sur le chlorure de phényle, mais aussitôt qu'on y fait entrer de l'hydroxyle ou le reste HSO^3, la potasse provoque facilement la substitution de l'hydroxyle au chlore, en même temps qu'à HSO^3, si ce reste est uni au chlorure de phényle, comme dans le cas présent. Ce fait n'est pas isolé : dans les mêmes circonstances, le propylène chloré

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 261 (1867).

n'échange pas son chlore contre de l'hydroxyle ou contre un résidu d'acide; mais si l'on y fixe de l'acide iodhydrique, on peut facilement remplacer le chlore qui y est engagé, en même temps que l'iode. On a donc affaire ici à une réaction générale qui a besoin, pour être énoncée par une loi, d'être appuyée de nouveaux exemples.

Les homologues de l'acide monochlorophénylsulfureux se décomposeraient très-probablement d'une manière analogue, en fournissant les homologues de la résorcine.

Il serait d'un grand intérêt de connaître l'action de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures aromatiques chlorés, renfermant le chlore dans une chaîne latérale, et nous comptons nous occuper prochainement de cette question.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz et à celui de M. Baeyer à Berlin.

Analyse des feuilles de mûrier, par M. BECHI.

Il y a quelques années, l'Institut royal lombard a posé la question suivante : « Rechercher la quantité de principes azotés que contiennent les feuilles du mûrier dans les différentes périodes de leur développement. »

Le but que l'on se proposait d'atteindre était de montrer l'influence de ces principes sur la maladie des vers à soie. En même temps, on pourrait vérifier, par la comparaison des résultats, l'utilité de la culture précoce du ver, c'est-à-dire reconnaître s'il y a réellement avantage à faire éclore les œufs dès les premiers jours du mois d'avril, en nourrissant d'abord les larves avec des feuilles de mûriers cultivés en plein champ.

La solution de ces questions intéresse au plus haut point la sériciculture, et c'est dans l'intention de répondre au programme tracé par l'Institut lombard que j'ai entrepris en 1866 et continué en 1867 une série d'analyses dont j'ai l'honneur de présenter les résultats.

J'ai opéré sur trois espèces différentes : celles du mûrier vulgaire, du mûrier sauvage et du mûrier des îles Philippines. Ces feuilles ont été détachées d'arbres plantés dans les environs de Florence dans les mêmes conditions de sol et de climat. Je me propose d'ailleurs de compléter cette première étude en exécutant de nouvelles séries d'expériences, afin de vérifier la constance des résultats trouvés et résumés dans les tableaux qui suivent :

Feuilles du mûrier vulgaire (Morus alba).

Époques de la cueillette et de l'analyse.	17 avril 1866.	29 avril 1866.	6 mai 1866.	15 mai 1866.	10 août 1867.
Eau	78.890	76.720	75.500	62.000	67.000
Matières organiques	18.957	21.604	22.500	34.880	28.780
Cendres	2.153	1.676	2.000	3.120	4.220
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Proportion d'azote dans 100 parties de feuilles fraîches.	1.100	1.050	0.900	0.798	0.560
Proportion d'azote dans 100 parties de feuilles sèches.	5.210	4.510	2.205	2.100	1.700
Substances protéiques correspondant à l'azote contenu dans 100 parties de feuilles sèches	32.562	28.187	13.781	13.125	10.625

Feuilles de mûrier sauvage.

Époques de la cueillette et de l'analyse.	20 avril 1866.	29 avril 1866.	6 mai 1866.	15 mai 1866.	10 août 1867.
Eau	74.720	73.100	73.000	66.000	65.000
Matières organiques	23.131	25.125	24.840	31.350	30.100
Cendres	2.149	1 775	2.160	2.650	4.900
	100 000	100.000	100.000	100.000	100.000
Proportion d'azote dans 100 parties de feuilles fraîches.	1.100	0.950	0.700	0.930	0.420
Proportion d'azote dans 100 parties de feuilles sèches.	4.350	3.530	2.600	2.730	1.200
Substances protéiques correspondant à l'azote contenu dans 100 parties de feuilles sèches	27.188	22.063	16.250	17.063	7.500

Feuilles du mûrier des îles Philippines (Morus cucullata).

Époques de la cueillette et de l'analyse.	17 avril 1866.	29 avril 1866.	24 avril 1866.	6 mai 1866.
Eau	77.100	75.940	77.250	72.600
Matières organiques	20.140	21.408	20.430	24.551
Cendres	2.760	2.652	2.320	2.849
	100.000	100.000	100.000	100.000
Proportion d'azote dans 100 parties de feuilles fraîches	0.950	0.960	1.000	0.600
Proportion d'azote dans 100 parties de feuilles sèches	4.150	4.000	4.390	2.190
Substances protéiques correspondant à l'azote contenu dans 100 parties de feuilles sèches	25.937	25.000	27.437	13.687

Bien que la méthode d'analyse par la chaux sodée, que j'ai employée exclusivement, ne soit pas susceptible d'une rigoureuse exactitude, on voit cependant que les divers nombres des tableaux sont comparables : toutes les déterminations ont d'ailleurs été faites de la même manière.

En admettant que la culture précoce des vers à soie réussisse, on pourrait attribuer le succès, avec une certaine probabilité, à la quantité de matériaux protéiques que l'on trouve dans la jeune feuille, puisqu'il résulte de l'examen de ces tableaux que leur proportion diminue à mesure que la plante se développe. Par conséquent, la théorie de M. le baron Liebig serait confirmée; mais je n'insiste pas davantage aujourd'hui, je me réserve d'y revenir quand la commission des Georgofili aura terminé ses expériences et publié ses résultats.

Sur quelques propriétés de l'anhydride sulfureux liquide, par M. Fausto SESTINI.

Parmi les propriétés de l'anhydride sulfureux, décrites dans les *Traités de Chimie*, on ne trouve pas, que je sache, indiqué si cet anhydride liquéfié peut agir comme simple dissolvant sur un corps quelconque, ou s'il peut chimiquement réagir avec quelque autre; c'est pourquoi j'ai eu soin d'expérimenter son action sur plusieurs substances.

Phosphore. — Le phosphore blanc mis en contact avec de l'anydride sulfureux liquide (Ph = $0^{gr},3$; SO^2 = 3^{cc}) diminue de volume peu à peu, et le liquide prend une légère couleur jaunâtre. Ayant mis cependant le tube scellé à la lampe dans l'obscurité, ni le liquide, ni le phosphore indissous ne parurent lumineux. Après quelques jours, ayant ouvert le tube, le liquide devint phosphorescent dans l'obscurité, et en s'évaporant, il laissa un faible résidu de phosphore blanc-jaunâtre.

Iode. — L'iode donne aussitôt une couleur jaune-rougeâtre à l'anhydride sulfureux liquide, et la coloration augmente ensuite à un tel point, que dans cinq jours $0^{gr},1$ d'iode se dissout dans environ 5^{cc} d'anhydride liquide; et la solution devient d'une couleur rouge-brun. Cette solution exposée au soleil ne subit aucun changement, et lorsqu'elle est refroidie, elle laisse déposer de l'iode cristallisé.

Brome. — Il paraît que le brome se dissout mieux que tous les autres métalloïdes dans l'anydride sulfureux liquide, et forme une solution orangée qui, étant exposée au soleil, ne perd pas de couleur.

Soufre. — L'anydride sulfureux liquide dissout une très-petite quantité de soufre cristallisé.

Acide nitrique. — En versant goutte à goutte l'anhydride sulfureux liquide dans un tube, où il y avait plusieurs centimètres cubes d'acide nitrique normal, il y forma aussitôt une matière blanche cristalline, qui ressemblait tout à fait aux *cristaux des chambres de plomb*; et il en partit des vapeurs nitreuses. En mouillant les parois du tube avec de l'acide nitrique, et en y introduisant 10 à 15 centimètres cubes d'anhydride sulfureux liquide, on obtient d'abord la matière cristalline déjà mentionnée, ensuite celle-ci disparaît tout à fait et, après deux ou trois heures, on trouve au fond du liquide de petites quantités de substance presque violette, formée, à ce qu'il semble, par de petites particules amorphes, sur la composition et la nature de laquelle je n'ai pu avoir aucune notion positive. Le jour suivant la matière violette était changée en un liquide très-peu coloré, qui contenait beaucoup d'acide sulfurique.

Acide phosphorique et acide sulfurique. — Les acides phosphorique et sulfurique concentrés, mis en contact de l'anhydride sulfureux liquide ne paraissent pas se dissoudre en quantité considérable.

Sulfure de carbone. — Un volume d'anhydride sulfureux liquide mis en contact avec 3 volumes de sulfure de carbone dans un tube scellé à la lampe, se dissout entièrement après 500 heures; en refroidissant le liquide aussitôt, l'anydride sulfureux se sépare; mais en augmentant la température, il se dissout de nouveau.

Benzine. — La benzine se dissout dans l'anhydride sulfureux liquide en lui donnant une couleur jaune, et lorsque le liquide est refroidi, elle se sépare de nouveau.

Ether. — L'éther se dissout et, précisément comme la benzine, donne une couleur jaune à l'anhydride sulfureux liquide; mais si l'on expose la solution à l'air, l'anhydride se dégage et l'éther reprend sa couleur, et en même temps son odeur particulière.

Chloroforme. — Quantités égales de chloroforme et d'anhydride sulfureux liquide se dissolvent réciproquement sans présenter rien de remarquable.

Résines. — L'anhydride sulfureux liquide ramollit et dissout fort bien la colophane et les autres résines; d'abord la solution est jaune-rougeâtre, mais, avec le temps, elle devient brune.

On voit donc que l'anhydride sulfureux liquide, dans les conditions ordinaires de température, agit souvent comme un dissolvant neutre comparable au sulfure de carbone.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur les quantités d'ozone et d'antozone qui se forment dans l'électrolyse de l'eau, par M. C. HOFFMANN (1).

M. Schoenbein a fait voir qu'il se forme généralement un peu d'ozone dans l'électrolyse de l'eau, et plus tard M. Meidinger constata la production d'eau oxygénée dans les mêmes circonstances. L'oxygène contenu dans l'eau paraît donc se dédoubler en ozone et antozone, qui se recombinent en grande partie pour former l'oxygène inactif; une partie seulement de l'ozone reste mélangée à l'oxygène électrolytique, tandis que l'antozone forme de l'eau oxygénée. Si cette explication est fondée, on doit observer la présence d'équivalents égaux d'ozone et d'eau oxygénée, mais on a remarqué que cette dernière prédomine toujours par rapport à l'ozone; il faut donc que ce dernier ait été transformé en oxygène inactif, par une cause ou par une autre.

L'auteur a fait usage d'une batterie de six éléments de Grove; une lame de cuivre plongeant dans du sulfate de cuivre formait le pôle négatif, tandis que le pôle positif était formé par un fil de platine soudé dans une cloche de verre surmontant un vase poreux; ce dernier, renfermant de l'eau acidulée, plongeait dans la solution de sulfate de cuivre et recevait, en outre, un tube renfermant un mélange réfrigérant. L'oxygène dégagé était aspiré dans la cloche de verre à travers une solution d'iodure de potassium, où l'on titrait l'iode mis en liberté, et, par suite, l'ozone produit. Enfin l'eau oxygénée était dosée par la quantité d'iode mise en liberté par son action sur l'iodure de potassium en solution acide. L'auteur a ainsi trouvé qu'en employant un mélange de 20 volumes d'eau et de 1 volume d'acide sulfurique, les quantités d'ozone et d'antozone (eau oxygénée) sont sensiblement équivalentes. Avec une eau plus acidulée, ces quantités augmentent, mais les proportions relatives d'ozone et d'eau oxygénée se modifient. Le maximum

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXII, p. 607. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 316.

d'ozone est produit par un mélange de 5 volumes d'eau et de 1 volume d'acide. L'auteur ne se prononce pas encore sur la cause qui fait varier les proportions relatives d'ozone et d'antozone.

Sur l'eau oxygénée considérée comme n'étant pas la cause des altérations que l'air fait subir aux papiers de tournesol mi-ioduré, employés comme réactif de l'ozone, par M. A. HOUZEAU (1).

L'auteur n'a pas trouvé d'eau oxygénée dans les premières pluies tombées à la campagne, ni dans la rosée, concentrée par la congélation au point de ramener 2 litres au volume de 4 centimètres cubes.

Dans la crainte que le peroxyde d'hydrogène n'eût été détruit par son contact avec l'herbe du pré, on recueillit la rosée au milieu de l'air, en mettant au contact de ce dernier un vase de verre rempli de glace. N'ayant pas trouvé d'eau oxygénée en opérant directement sur 10 centimètres cubes de cette rosée, on en concentra par le froid 200 centimètres cubes, jusqu'à réduction à 3 centimètres cubes; le résultat fut encore négatif.

De peur que ces insuccès ne fussent dus à un principe contenu dans la rosée, agissant sur le peroxyde d'hydrogène pour en masquer la présence, l'auteur a ajouté à 100 centimètres cubes de rosée $0^{milligr},122$ d'eau oxygénée, puis il a réduit ce liquide à 3 centimètres cubes par la congélation : les réactifs accusèrent dans ce liquide la présence du peroxyde d'hydrogène.

Enfin, il s'est assuré que lorsque des traces d'eau oxygénée sont disséminées dans de l'air humide, elles se condensent en même temps que l'humidité; par conséquent, si l'on ne trouve pas de peroxyde d'hydrogène dans la rosée, c'est que ce liquide, et par suite l'air dans laquelle la rosée se forme, n'en contiennent pas. Donc, la vapeur d'eau oxygénée n'est pas la cause des altérations que l'atmosphère fait subir aux papiers de tournesol mi-iodurés, employés pour apprécier son activité chimique.

Observations sur la présence dans l'atmosphère de l'oxygène actif ou ozone, par M. A. HOUZEAU (2).

Puisqu'il n'y a pas d'eau oxygénée dans l'air, et que l'oxygène ordinaire n'a pas d'odeur et ne réagit pas sur le papier de tournesol mi-ioduré, ce n'est pas à l'un ou l'autre de ces corps qu'il faut attribuer

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 314 (1868).
(2) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 491 (1868).

l'odeur que possède l'air recueilli en pleine campagne, et l'action de cet air sur le papier de tournesol mi-ioduré. Comme, au contraire, l'ozone ou oxygène actif jouit de cette odeur et de la faculté de bleuir ce papier, il est rationnel d'en conclure que ces deux effets sont dus à de l'ozone disséminé dans l'atmosphère. Ce ne sont pas, d'ailleurs, les seules propriétés communes à l'ozone et à l'air.

L'air est doué, comme l'ozone, de facultés décolorantes prononcées; des papiers de tournesol, bleu ou rouge, exposés dans la campagne, à l'abri de la pluie, de la rosée et du soleil, pâlissent rapidement.

L'air de la campagne possède des propriétés désinfectantes incontestables. Des linges sales, suspendus dans un air actif au papier mi-ioduré, perdent avec assez de rapidité la plus grande partie de leur odeur; or on sait que l'ozone est un désinfectant comme le chlore.

Toutes ces propriétés concourent à prouver que c'est bien à l'ozone que l'atmosphère doit son activité, signalée par l'emploi du papier de tournesol vineux mi-ioduré.

Absorption des vapeurs par le charbon, par M. John HUNTER (1).

M. John Hunter a publié récemment les résultats d'expériences nombreuses dans lesquelles il a soumis à l'action absorbante du charbon fourni par calcination de la noix de coco un grand nombre de vapeurs et de vapeurs mélangées, telles que celles des alcalis éthyliques, des alcools, des éthers simples et composés.

L'impossibilité de reproduire tous les résultats numériques renfermés dans ce mémoire et l'absence de conclusions générales nous forcent à renvoyer simplement le lecteur à la rédaction originale.

Sur l'acide arsénieux prismatique, par M. CLAUDET (2).

M. Wœhler a fait connaître en 1832 une variété dimorphe de l'acide arsénieux; cette variété consistait en petites plaques hexagonales, analogues d'aspect avec la stilbite. Obtenue dans un four à grillage de mines de cobalt, cette variété n'avait pas été retrouvée depuis.

M. Mason, propriétaire des fameuses mines de cuivre de San-Domingos, en Portugal, a mis récemment aux mains de M. Claudet une matière qui présente exactement les mêmes caractères que le produit examiné par M. Wœhler.

(1) *Journal of the Chemical Society*, mai 1868, p. 186.
(2) *Journal of the Chemical Society*, mai 1868, p. 179.

L'acide arsénieux dimorphe recueilli à San-Domingos est en grandes lames mesurant quelquefois un pouce de côté; il est incolore, demi-transparent, flexible; son éclat est lustré et il se clive aisément en lames minces. Les cristaux ne sont pas parfaits, mais quelques-uns présentent une hémitropie semblable à celle du gypse. Leur densité = 3,85; leur dureté 2,5. Au microscope, ils dépolarisent la lumière polarisée.

Traité par l'eau chaude, après pulvérisation, ils présentent la même solubilité que les cristaux d'acide arsénieux ordinaire.

Cette acide dimorphe semble s'être formé dans des conditions singulières. Quelques anciennes galeries de la mine de San-Domingos, ouvertes par les Romains, abandonnées par eux et depuis inondées, ayant été drainées par l'administration actuelle, la pyrite amoncelée dans ces galeries s'est mise depuis quelques années en combustion spontanée, et c'est dans les crevasses de ce vaste appareil distillatoire que se sont déposés les cristaux examinés par M. Claudet.

Sur le sulfochlorure de phosphore, par M. de FLEMMING (1).

En faisant agir 3 équivalents de chlorure de soufre sur 1 équivalent de phosphore on obtient, comme l'a fait voir M. Chévrier (2), du sulfochlorure de phosphore. Mais ce produit n'est pas tout à fait pur. Pour le purifier, on utilise le fait observé par M. Woehler, que le sulfochlorure est décomposé plus lentement par l'eau que le chlorure de phosphore. On traite le produit par un peu d'eau, il se trouble par suite d'un dépôt de soufre, et il se dégage un peu d'hydrogène sulfuré; on sépare ensuite la portion plus dense que l'eau et on la distille à 110°, en rejetant les premières portions; ce qui distille ensuite est le sulfochlorure pur PCl^3S. Cette opération ne se fait pas sans pertes notables de produit.

Sur quelques combinaisons du chlorure de titane, par M. R. WEBER (3).

Un mélange de chlorure de titane et de protochlorure de phosphore absorbe à chaud le chlore; il se forme du perchlorure de phosphore qui s'unit immédiatement au chlorure de titane; il est bon d'employer

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 56. Janvier 1868.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1003.

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXII, p. 452. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 312.

un excès de ce dernier, car on peut s'en débarrasser en chauffant dans un courant de chlore. La combinaison qui prend naissance est une masse légère, jaune, volatile sans fondre et se sublimant en une poudre jaune. Elle attire l'humidité de l'air et forme, avec les acides étendus, des solutions limpides qui abandonnent peu à peu un précipité gélatineux. Cette combinaison renferme

$$2TiCl^2 + PCl^5.$$

Lorsqu'on verse goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore dans du chlorure de titane, il se forme un précipité cristallin qu'on purifie de l'excès de chlorure de titane en chauffant le tout jusqu'à fusion complète, laissant refroidir et séparant la partie liquide des cristaux. Cette combinaison est incolore, fond et cristallise facilement; elle attire l'humidité en se décomposant. Elle renferme

$$2TiCl^2 + PCl^3O^2.$$

On obtient une combinaison de chlorure de titane avec le chlorure de soufre en opérant comme pour la combinaison avec le perchlorure de phosphore; c'est une masse jaune de soufre qui renferme

$$2TiCl^2 + SCl^2$$

et qu'on purifie en la chauffant dans un courant de chlore qui entraîne les chlorures volatils non combinés.

Sur la composition des periodates, par M. RAMMELSBERG (1).

Les cristaux d'acide hyperiodique, obtenu par le sel d'argent rouge, sont inaltérables à 100°, ou lorsqu'on les expose au-dessus d'un vase d'acide sulfurique; chauffés, ils donnent 73,26 p. % d'anhydride iodique, ce qui correspond à la formule de M. Langlois pour l'acide periodique

$$H^5IO^6 = I^2\Theta^7 + 5H^2\Theta.$$

Cette décomposition, qui s'accomplit à 130°, en produisant de l'eau et de l'oxygène, rend impossible la préparation de l'anhydride periodique $I^2\Theta^7$. L'action de la chaleur sur l'acide periodique tend à faire voir que l'acide periodique ne renferme pas d'eau toute formée, car celle-ci ne se dégage qu'à la température où toute la molécule est détruite.

Periodates d'argent. Aux deux periodates d'argent déjà connus, l'auteur en ajoute un troisième. Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à

(1) *Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin*. Nov. 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 237.

un periodate alcalin, il y a toujours un précipité : si la liqueur est assez acide, le précipité est jaune verdâtre et souvent cristallin; il se dissout dans l'acide azotique étendu d'où il se dépose en rhomboèdres jaunes transparents, adamantins et se colorant à la lumière. L'action de l'eau transforme ce sel jaune en un sel rouge presque noir. Ces deux sels diffèrent l'un de l'autre par de l'eau de cristallisation, comme l'ont déjà montré MM. Magnus et Ammermuller : le premier sel renferme $Ag^4I^2O^9 + 3aq$; le sel rouge, $Ag^4I^2O^9 + aq$. Le premier perd toute son eau à 110°; la calcination les transforme en un mélange d'abord d'argent et d'iodate, puis d'argent et d'iodure.

Si la précipitation du sel d'argent a lieu dans une liqueur restant presque neutre, ou très-peu acide, le précipité est brun, presque noir après s'être déposé : ce sel n'est pas identique avec le sel rouge précédent $Ag^4I^2O^9 + aq$; il est anhydre et renferme Ag^5IO^6. Il est inaltérable à 200° et fond ensuite en laissant un résidu de $AgI + 2Ag^2$. Tous les periodates d'argent, chauffés avec de l'acide azotique, se transforment en un beau sel orange cristallisé en petits octaèdres à base carrée. Ce sel renferme $AgIO^4$ et se décompose par l'eau en acide periodique libre et periodate basique $Ag^4I^2O^9$ jaune, avec 3aq si l'on a employé de l'eau froide; rouge et avec 1 aq, si l'on a employé de l'eau chaude. Cette action a déjà été observée par MM. Magnus et Ammermuller.

Periodates de sodium. Le periodate $Na^4I^2O^9 + 3aq$ a été obtenu primitivement par MM. Magnus et Ammermuller; M. Langlois envisage comme de l'eau basique celle qui se dégage à 220°, l'auteur ne partage pas cette manière de voir. Chauffé, ce sel perd d'abord les 2/3, puis les 8/9 de son oxygène; au-dessous du rouge, ainsi que l'a observé l'auteur, il se forme de l'iodate $NaIO^3$. Si l'on dissout le periodate de soude dans de l'acide azotique très-étendu, il cristallise généralement en un hydrate hexagonal renfermant 3aq; s'il y a plus d'acide, on obtient le sel anhydre en cristaux incolores et transparents, appartenant au système tétragonal et isomorphe ave le sel d'argent $AgIO^4$. L'autre hydrate $NaIO^4 + 3\,aq$ est efflorescent et soluble dans 12 parties d'eau; il devient anhydre par la dessiccation. A 275°, il se transforme en iodate.

Periodates de potassium. Le periodate qui prend naissance par l'action du chlore sur l'iodate ne renferme pas $K^4I^2O^9 + 3aq$, comme le sel de sodium, mais KIO^4, ainsi que l'ont fait voir MM. Magnus et Ammermuller. Il exige 300 parties d'eau pour se dissoudre; aussi se présente-t-il en cristaux très-petits isomorphes avec le perchlorate, comme l'ont

indiqué les déterminations de l'auteur. Il n'a pas pu obtenir le sel anhydre $K^4I^2O^9$ par l'action de la potasse, mais il l'a obtenu à l'état d'hydrate très-soluble, cristallisé dans le système monoclinique. Ce sel perd toute son eau à 100°; par conséquent toute cette eau est de l'eau de cristallisation.

Periodates d'ammonium. Langlois a décrit le sel $AmIO^4 + 2aq$; l'auteur en opérant avec un excès d'ammoniaque a produit le sel $Am^4I^2O^9 + 3aq$, en cristaux bien définis, perdant toute leur eau à 100°, puis de l'ammoniaque; il détone à 200°.

Periodates de baryum. On obtient le sel $Ba^2I^2O^9$ par double décomposition; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique. Séché à l'air, il renferme 7aq dont 4 se dégagent à 200° et le reste à 300°; il se forme aussi bien par $K^4I^2O^9$ que par $NaIO^4$; seulement dans ce dernier cas, la liqueur devient acide. Si les solutions renferment de l'acide azotique, le sel qui se dépose à chaud est anhydre. Chauffé à l'abri de l'air, il perd les 7/15 de son oxygène, puis 3/5 de l'iode et laisse un résidu jaunâtre $Ba^5I^2O^{12}$ qui est le même qui se forme par la calcination de l'iodate barytique. L'auteur n'a pas pu obtenir le periodate $Ba(IO^4)^2$.

Si l'on ajoute de l'eau de baryte dans de l'acide periodique maintenu en excès, on obtient $Ba^2I^2O^9 + 5aq$.

On connaît, d'après l'auteur, trois classes de periodates.

$$\overset{\prime}{R}IO^4 \qquad \overset{\prime}{R}{}^4I^2O^7 \text{ ou } \overset{\prime\prime}{R}I^2O^9 \qquad \overset{\prime}{R}{}^5IO^6 \text{ ou } \overset{\prime\prime}{R}{}^5(IO^6)^2.$$

Si l'on considère les periodates RIO^4 comme les sels normaux, il existe deux espèces de sels basiques. L'acide HIO^4 est alors lui-même monobasique et l'acide cristallisé renferme 2 molécules d'eau de cristallisation. Mais ces sels normaux n'existent que pour les métaux mono- et biéquivalents, et ces sels se forment dans des solutions acides. Si on les considère comme des sels normaux, l'acide periodique est tétratomique $H^4I^2O^9$ et cristallise avec 3 molécules d'eau, et les sels de la première classe renferment :

$$\left.\begin{matrix} R^4I^2O^9 \\ I^2O^7 \end{matrix}\right\}.$$

Si enfin l'on envisage, avec M. Langlois, l'acide periodique comme pentabasique, H^5IO^6, ce sont les sels de la dernière classe qui sont les sels normaux, et ceux des autres classes doivent être représentés par

$$\left.\begin{matrix} R^5I^2O^6 \\ (IO^7)^2 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} 4R^5IO^6 \\ (I^2O^7)^3 \end{matrix}\right\}$$

Il est à remarquer qu'aucun periodate ne présente une réaction neutre.

Sur la formation du peroxyde d'argent par l'ozone, par M. F. WOEHLER (1).

Lorsqu'on électrolyse de l'eau acidulée et qu'on emploie une lame d'argent comme pôle positif, elle se recouvre aussitôt d'une substance noire qui n'est autre que du peroxyde d'argent faisant effervescence avec l'ammoniaque, en dégageant de l'azote; ce peroxyde est amorphe et non cristallisé, comme dans l'électrolyse d'un sel d'argent.

Cette formation est intéressante, car elle rend probable la production d'ozone au pôle négatif; le courant était assez fort pour dégager de l'ozone en employant des fils de platine comme électrodes, mais avec l'argent, il ne se dégage pas trace d'ozone, celui-ci étant aussitôt employé à oxyder l'argent.

Quand il s'est formé une certaine couche de peroxyde, il commence à se dégager des bulles d'oxygène sur la lame d'argent, en même temps il se dépose de l'argent métallique amorphe au pôle négatif, et il y a de l'argent en dissolution. Ceci est dû probablement à une action secondaire produite par l'acide sulfurique qui s'accumule autour du pôle positif.

On observe les mêmes phénomènes avec une lame d'argent plongeant dans une solution de sulfate de soude; mais avec une solution d'azotate de potasse, il ne se forme pas de peroxyde, mais tout le liquide se remplit d'oxyde d'argent, brun clair. Dans une solution de ferrocyanure de potassium, l'argent se recouvre d'un dépôt blanc de ferrocyanure d'argent. Enfin, dans une solution de bichromate, il se recouvre de chromate d'argent cristallin exempt de peroxyde.

Sur quelques combinaisons du thallium, par M. H. de FLEMMING (2).

Tungstate de thallium TlO,WO^3. Lorsqu'on mélange des solutions bouillantes très-étendues d'un tungstate alcalin et d'un sel de thallium, on obtient par le refroidissement de petites lamelles cristallines hexagonales; si l'on opère à froid aves des solutions moins étendues, on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 263. Mai 1868.

(2) *Jena'sche Zeitschrift*, 1868, t. IV, p. 33. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 292.

obtient un précipité amorphe blanc qui est anhydre et qui renferme $4TlO,5WO^3$, soluble à l'ébullition dans le carbonate de soude; la solution laisse déposer les cristaux précédents qui sont le tungstate neutre; l'auteur n'a pas obtenu de tungstate acide de thallium en traitant le carbonate de thallium par du tungstate acide de soude.

Molybdate de thallium TlO,MoO^3. On obtient ce sel comme le tungstate auquel il ressemble beaucoup; il est moins soluble dans l'eau, il se dissout dans les carbonates alcalins bouillants d'où il se dépose de nouveau par le refroidissement. On obtient le même sel en faisant bouillir une solution de carbonate de thallium avec de l'acide molybdique. Si l'on mélange des solutions bouillantes très-étendues de bimolybdate de soude et de carbonate de thallium, il se forme un précipité blanc, léger, qui remplit tout le liquide et auquel sont mélangés quelques cristaux. Ce précipité se dépose lentement; il est soluble dans beaucoup d'eau bouillante; si l'on y ajoute ensuite une nouvelle quantité de molybdate de soude, il se forme un précipité jaune, beaucoup plus dense que le précédent et qui renferme $3TlO,8MoO^3$. Ce précipité devient incolore si on le traite par l'ammoniaque, et la liqueur renferme du thallium et de l'acide molybdique.

Silicates de thallium. Une solution aqueuse d'hydrate thalleux fut portée à l'ébullition pendant 24 heures avec un excès de silice gélatineuse; celle-ci se dissout dans le rapport de $4TlO$ à $9SiO^3$ (ou à $13\frac{1}{2}\,SiO^2$). La solution est décomposée par l'acide carbonique, mais la réaction inverse peut également avoir lieu à l'ébullition. La liqueur se trouble par le refroidissement, mais s'éclaircit de nouveau à chaud; le corps, qui finit par se déposer, renferme le thallium et la silice dans le rapport ci-dessus.

Thallium et azote. Le thallium métallique ne se combine à l'azote à aucune température.

Thallium et acide carbonique. Il n'y a aucune action à la température de fusion du verre de Bohême dans lequel on opérait.

L'oxyde de carbone réduit assez aisément le mélange d'oxyde de thallium obtenu par la calcination de l'azotate.

Phosphore et thallium. Le phosphore est sans action sur une solution de sulfate de thallium. Dans une solution concentrée d'hydrate de thallium, il se recouvre d'une pellicule noire qui devient métallique lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition. Si l'on opère dans des tubes scellés, les parois du tube se recouvrent en outre de petits cristaux; il y a de l'acide phosphoreux de formé ainsi que de l'hydrogène phosphoré qui se dégage lorsqu'on ouvre le tube; la substance noire paraît

être un phosphure de thallium. Le phosphore en vapeurs, dirigé sur du thallium métallique, n'en altère que la surface.

L'auteur envisage le thallium comme faisant le passage des métaux alcalins et alcalino-terreux aux métaux des groupes fer et plomb.

Action de l'eau sur le chlorure de cobalt et changement de couleur des sels cobalteux par la chaleur, par M. J. BERSCH (1).

L'auteur admet l'existence de trois hydrates de chlorure de cobalt. Le changement de couleur qu'éprouve l'hydrate de chlorure de cobalt sous l'influence de la chaleur n'est pas dû à la déshydratation, comme on l'admet généralement; ce changement a déjà lieu, sans modification dans la composition, à une basse température. Ainsi le chlorure à 6 équivalents d'eau change de forme en même temps que de couleur. Le changement de couleur peut même avoir lieu dans des solutions étendues, aussi bien qu'avec la combinaison tout à fait anhydre.

L'auteur pense que lorsque les combinaisons de cobalt passent du rouge au bleu, l'oxyde cobalteux se transforme en une modification qui ne donne que des combinaisons bleues; cette modification n'a lieu qu'à chaud pour certaines combinaisons, tandis qu'elle a déjà lieu à froid pour d'autres; la présence d'un composé basique facilite surtout cette transformation.

Formation de sulfure de plomb cristallisé, par voie humide, par M. F. MUCK (2).

Le sulfure de plomb obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution nitrique de plomb, à chaud, est plus ou moins nettement cristallin; si l'on opère sur une solution de 3 grammes de nitrate de plomb dans 250 centimètres cubes d'acide azotique à 10 p. $^0/_0$, les cristaux microscopiques sont d'autant plus nets que la température est plus élevée; si l'acide est à 1 p. $^0/_0$, le sulfure est en petits grains amorphes. Mais ce qui est remarquable, c'est que si l'on sépare le sulfure d'abord formé, celui qui se forme ensuite est nettement cristallin; cela tient évidemment à ce que la liqueur devient plus acide. Une solution d'acétate de plomb, avec excès d'acide acétique, donne un sulfure tout à fait amorphe, même à 80-90°. La pellicule de sulfure qui

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 308.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 241.

se forme souvent à la surface des solutions neutres ou peu acides de sels de plomb, se présente après la dessiccation en petites écailles tout à fait amorphes.

Les solutions de chlorure de plomb sont, comme on sait, difficilement précipitées par l'hydrogène sulfuré, mais le sulfure qui se forme peu à peu est très-dense. MM. Becquerel, de Senarmont, Bischof, ont déjà obtenu du sulfure de plomb cristallisé par voie humide. M. Flach, dans un travail encore inédit, en a obtenu en plaçant un bâton de soufre dans une solution alcaline d'oxyde de plomb; il se dépose d'abord du sulfure de plomb amorphe sur les parois du vase, mais après plusieurs années, ce dépôt se trouve recouvert, ainsi que le bâton de soufre, de petits cristaux cubiques de sulfure de plomb, reconnaissables à l'œil nu.

Action de l'ammoniaque sur le sulfate de plomb,
par M. RODWELL (1).

Le sulfate de plomb, soumis à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec, donne de l'eau, du sulfite d'ammonium, de l'azote et, comme résidu, un mélange de sulfures Pb^2S et PbS; les quantités relatives de ces diverses produits qui prennent ainsi naissance sont exprimées par l'équation :

$$7PbSO^4 + 20H^3Az = 3PbS + 2Pb^2S + 22H^2O + 2(AzH^4)^2SO^3 + Az^{16}.$$

Sur un phosphate double de zinc et de sodium,
par M. L. SCHEFFER (2).

On obtient un phosphate zinco-sodique $NaZnPO^4$, lorsqu'on fond ensemble du sel de phosphore (phosphate sodico-ammonique) et de l'oxyde de zinc en proportions convenables; le mélange fond en une masse incolore limpide qui se prend en un émail par le refroidissement; pulvérisé, ce sel est à peine soluble dans l'eau et dans l'acide acétique, mais il se dissout facilement dans les acides minéraux; c'est bien un phosphate ordinaire, car après avoir été traité par l'acide azotique concentré, il donne du phosphate d'argent jaune.

L'eau bouillante ne lui enlève pas de soude.

(1) *Chemical News*, 1867, n° 381. — *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 507.

(2) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 53. Janvier 1868.

Sur un phosphate basique de zinc et d'ammonium, et sur la séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde de zinc, par M. H. SCHWEIKERT (1).

En ajoutant du sulfate de zinc à de l'ammoniaque et à de l'acide phosphorique, M. Heintz (2) a obtenu un phosphate plus basique que le phosphate $Zn(AzH^4)PO^4$; l'auteur a soumis ce sel à de nouvelles recherches. On obtient ce sel basique en ajoutant 64 grammes de sulfate de zinc à de l'ammoniaque de 0,960 de densité, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité, mais sans que ce précipité soit permanent; on y ajoute ensuite 100 grammes d'acide phosphorique de 1,130 de densité, saturés par un excès d'ammoniaque; la liqueur reste claire; si le sulfate de zinc renfermait de la magnésie, il se forme après quelque temps un dépôt de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on sépare par filtration. La liqueur limpide, laissée dans un vase fermé, abandonne après quelques jours un précipité cristallin abondant, formé d'aiguilles microscopiques possédant la composition du sel obtenu par M. Heintz :

$$3P^2O^5 + 6ZnO + 4(AzH^4)^2O.$$

La séparation de l'oxyde de zinc et de l'acide phosphorique fut opérée par la méthode ordinaire : fusion avec du carbonate de soude. L'auteur a remarqué que par cette méthode l'oxyde de zinc insoluble, qui reste après le traitement de la masse fondue par l'eau, retient toujours de l'acide phosphorique; d'un autre côté, il se dissout toujours de petites quantités d'oxyde de zinc, résultant de la production du zincate de soude; cette circonstance est indépendante de la présence de l'acide phosphorique.

Si l'on précipite une solution de zinc par du carbonate de soude, il reste toujours du zinc dans la solution, si l'on a employé un grand excès de carbonate de soude; si l'on évite cet excès et si l'on soumet la liqueur à une ébullition prolongée, tout le zinc se précipite. Il résulte de ces faits qu'on ne peut opérer nettement la séparation du zinc et de l'acide phosphorique par la fusion avec du carbonate de soude que si l'on acidule incomplétement la solution de la masse fondue par de l'acide chlorhydrique et que si l'on fait bouillir pendant longtemps la liqueur.

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 57. Janvier 1868.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 17 (1868).

Sur les sulfates acides et suracides, par M. C. SCHULTZ (1).

On connaît des sulfate acides $MHSO^4$ et $M^2H^2S^2O^8$; l'auteur est parvenu à préparer des sulfates acides renfermant $M'H^3S^2O^8$ et

$$M''H^6S^2O^8,$$

qu'il envisage comme des sulfates doubles de métal et d'hydrogène.

Le sel potassique $KH^3S^2O^8$ s'obtient en dissolvant le sulfate neutre dans 3 molécules d'acide H^2SO^4; le produit ne se concrète pas à — 20°; mais si l'on emploie un peu moins d'acide, le sel se dépose par le refroidissement en un amas de longues aiguilles. Cette combinaison fond à 95° et présente un phénomène très-marqué de surfusion; si dans la masse fondue et en partie refroidie on introduit un cristal du même sel, le tout se concrète brusquement et la température s'élève de 40 à 50°.

Le sel sodique $NaH^3S^2O^8$ cristallise d'une solution de 1 partie de Na^2SO^4 dans un peu moins de 7 parties de H^2SO^4; il fond vers 100° et ressemble au sel précédent.

L'auteur décrit deux sulfates acides de lithium : si l'on dissout le sulfate neutre dans l'acide sulfurique concentré, on obtient des cristaux prismatiques de $LiHSO^4$, tandis que si l'on emploie de l'acide étendu, c'est le sulfate neutre qui cristallise. Le sel acide fond à 160°. On obtient un sursulfate $Li^2H^4S^3O^{12}$ cristallisé en lamelles fusibles à 110° lorsqu'on dissout le sel neutre dans 4 parties d'acide concentré.

Le sel d'argent, $AgHSO^4$, se sépare en prismes jaunâtres d'une solution renfermant 1 partie de sulfate neutre et 3 parties d'acide sulfurique. Si l'on emploie 6 à 10 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient des longs prismes incolores fusibles à 150° et se concrétant en une masse feuilletée se transformant peu à peu en petits prismes aplatis et brillants; ce sel renferme

$$AgH^3S^2O^8 + H^2O.$$

Enfin, une solution chaude de 1 partie de sulfate neutre dans 4 à 6 parties d'acide de 1,75 de densité laisse déposer par le refroidissement des lamelles nacrées

$$Ag^4H^6S^5O^{20} + 2H^2O.$$

L'acide sulfurique bouillant dissout environ 1/20 de sulfate de calcium et l'on obtient par le refroidissement des prismes aplatis et

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXIII, p. 137. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 289.

soyeux renfermant $CaH^6S^4O^{16}$; par l'évaporation, c'est le sel neutre qui se dépose en grains brillants.

Le sulfate acide de baryum de Berzelius s'obtient en dissolvant le sulfate neutre à 100° dans de l'acide concentré, puis chauffant davantage ; il se dépose alors de fines aiguilles soyeuses qui absorbent de l'eau à l'air et se transforment en

$$BaH^2S^2O^8 + 2H^2O.$$

On obtient un sulfate strontique $SrH^2S^2O^8$ en ajoutant du sulfate de potassium à une solution de sulfate strontique dans l'acide à 100° ; si on laisse la solution attirer l'humidité de l'air, il s'en sépare des lamelles brillantes

$$SrH^2S^2O^8 + H^2O.$$

Une solution de 6 parties de sulfate de plomb dans 100 p. d'acide sulfurique exposée à l'air, laisse déposer le sel :

$$PbH^2S^2O^8 + H^2O.$$

Outre le sulfate de magnésium acide $MgH^2S^2O^8$ déjà connu, l'auteur a obtenu des cristaux aplatis et brillants $MgH^6S^4O^{16}$, par le refroidissement d'une solution de sulfate neutre dans l'acide sulfurique concentré, qui dissout 2 p. % de ce sel.

Le sulfate manganeux $MnH^2S^2O^8$ se sépare en aiguilles par le refroidissement de la solution du sulfate neutre dans l'acide sulfurique bouillant ; la température ne doit pas descendre au-dessous de 100°, car il se dépose alors de petites lamelles

$$MnH^6S^4O^{16}.$$

Enfin si l'acide a 1,6 de densité, le sel qui se sépare renferme :

$$MnH^2S^2O^8 + H^2O.$$

Ces sels de manganèse ne fondent pas, ils se décomposent par la chaleur.

L'auteur n'a pas obtenu de sulfate cuivrique acide bien défini.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Analyse du ferrocyanure de cadmium et de potassium, par M. C. HERRMANN (1).

On envisage généralement comme du ferrocyanure de cadmium le précipité formé par le cyanure jaune et le sulfate de cadmium; d'après les analyses de l'auteur, ce précipité contient du potassium et sa composition est exprimée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}\text{FeCy}^6\\ \text{CdK}^2\end{matrix}\right\} + \text{H}^2\text{O}.$$

Méthode pour doser et rechercher de petites quantités d'eau oxygénée, par M. Aug. HOUZEAU (2).

En présence d'un acide, l'eau oxygénée décompose, soit à froid, soit à chaud, l'iodure de potassium neutre. Il suit de là qu'on peut apprécier, par un simple essai alcalimétrique, la quantité d'eau oxygénée, d'après la proportion de potasse formée.

On verse l'acide titré dans la solution oxygénée neutre, et on y ajoute ensuite un léger excès d'iodure de potassium (quelques gouttes). On chauffe le mélange dans une petite fiole à fond plat pour aider la réaction, et on porte à l'ébullition pour expulser entièrement l'iode. On opère ensuite le titrage avec une liqueur alcaline titrée.

Lorsque l'acide sulfurique et l'iodure neutre sont suffisamment étendus d'eau, ils ne réagissent pas l'un sur l'autre, soit à froid, soit à chaud.

L'eau oxygénée faible ne paraît pas réagir sur l'iodure de potassium quand les solutions sont neutres. Mais la vapeur de ce corps bleuit le papier ioduro-amidonné et le papier de tournesol vineux ioduré.

L'iodure de potassium neutre peut servir également à la recherche qualitative de l'eau oxygénée, quand celle-ci a été préalablement acidulée. La coloration jaune ou rougeâtre qu'il communique à la solution oxygénée suffit dans la plupart des cas pour caractériser le peroxyde d'hydrogène. Mais la sensibilité est encore augmentée par l'emploi du chloroforme. Toutefois, les nitrates, les hypochlorites et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 235. Février 1868.

(2) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 44 (1868).

les composés analogues réagissent de la même manière que le peroxyde d'hydrogène.

Pour éviter toute erreur, on prend 2 à 4 centimètres cubes de la liqueur, qu'on acidule au moment de l'essai (si elle n'est pas acide) par une quantité suffisante d'acide sulfurique très-diluée, puis on y ajoute quelques gouttes d'iodure de potassium. S'il y a coloration, on recommence la même opération, après avoir fait bouillir la liqueur acidulée pendant 2 ou 3 minutes pour expulser les acides nitreux, chlorés, etc., car une solution très-étendue de bioxyde d'hydrogène peut être mise à bouillir en présence de l'acide sulfurique, pendant quelques minutes, sans éprouver de décomposition sensible. Si l'iodure produit encore une coloration, il y a du peroxyde d'hydrogène. S'il n'y a pas de coloration ni à froid ni à chaud, on ajoute au mélange de la liqueur une goutte de chloroforme qui rend la réaction très-sensible. Cependant des traces de bioxyde d'hydrogène échappent à ce moyen; les suivants sont plus sensibles.

L'eau oxygénée se concentre dans l'air confiné sec, dans le vide, par la chaleur même, à la condition de n'opérer que sur quelques centimètres cubes de liquide. On peut, par distillation à basse température, séparer à la fois l'eau oxygénée des matières fixes, et de la plus grande quantité de l'eau dans laquelle elle est dissoute.

Le moyen le plus efficace consiste à soumettre la liqueur à la concentration partielle dans un appareil Carré; par cette méthode, on peut reconnaître facilement de l'eau oxygénée dans une solution qui en renferme 1/25,000,000 de son poids.

Sur l'analyse des gaz combustibles, notamment du gaz d'éclairage, par M. O. GRASS (1).

Le pouvoir éclairant d'un gaz dépend de sa richesse en hydrocarbures pesants, et la manière la plus simple de se rendre compte de sa valeur est de déterminer sa composition.

L'auteur décrit un appareil qu'il emploie pour faire cette détermination. Il brûle le gaz avec de l'oxygène et recueille l'acide carbonique et l'eau formés. Le gaz est débité par un gazomètre disposé de manière à indiquer exactement la quantité de gaz sorti pendant la combustion; le gaz, primitivement desséché et débarrassé d'acide carbonique par son passage sur des fragments de potasse, sort par un ajutage de Daniell à travers lequel on peut en même temps faire passer

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 257 (1867), n° 21.

un courant d'oxygène; après avoir enflammé le gaz, on introduit l'extrémité de l'ajutage dans un récipient en forme de poire, auquel il s'adapte hermétiquement et où il continue de brûler, grâce au courant d'oxygène qu'on y fait passer simultanément. C'est à partir de ce moment qu'on note le volume du gazomètre.

Ce récipient est maintenu dans un bain de sable, de manière à ce qu'il ne puisse pas s'y condenser d'eau; celle-ci se rend dans un tube pesé suivi d'un tube desséchant également taré; l'acide carbonique produit est ensuite absorbé par la potasse dans des boules de Liebig.

Pendant l'expérience, l'appareil est traversé par un courant lent d'air, de manière à régler la flamme, qui doit avoir 1 centimètre de longueur.

L'auteur cite à l'appui de sa méthode des expériences très-exactes faites avec l'hydrogène, le gaz des marais, l'éthylène, l'oxyde de carbone et le gaz d'éclairage.

Sur l'analyse du gaz, par M. RUSSEL (1).

M. Russell s'est occupé de rechercher un procédé pratique qui permette de faire une analyse complète de gaz dans un tube unique sans transvasement, et quoiqu'on fasse usage de réactifs liquides. Dans ce but, l'auteur apporte au procédé ordinaire plusieurs modifications de détail dont les deux points essentiels sont les suivants :

Les réactifs sont introduits dans le tube ou dans l'eudiomètre au moyen de petites seringues en verre, dont l'extrémité est recourbée comme celle des pipettes habituellement employées, et d'où le liquide est chassé au moyen d'un petit piston terminé par un tampon de coton; une graduation grossière, indiquée sur la paroi extérieure de la seringue, permet de déterminer le volume du réactif introduit dans le tube.

Les liquides, après avoir agi sur le gaz, doivent être enlevés du tube, afin de permettre l'introduction d'un réactif nouveau. M. Russell les enlève par absorption. A l'extrémité d'un petit fil d'acier, il place un tampon de coton préalablement bien humecté et bien pressé ensuite à la main, puis il fait glisser ce tampon dans le tube jusqu'à ce qu'il atteigne le liquide. L'expérience démontre que le tampon de coton humide absorbe ainsi et avec rapidité les réactifs liquides et laisse bientôt libre et brillant le ménisque mercuriel.

(1) *Journal of the Chemical Society*, avril 1868, p. 128..

L'auteur rapporte dans son Mémoire un grand nombre d'analyses de gaz, de manière à montrer l'exactitude de son procédé.

Méthode de dosage de l'oxyde ferreux dans les silicates insolubles, par M. Joseph COOKE (1).

La méthode de l'auteur a beaucoup d'analogie avec celle que M. Werther a fait connaître dans le temps (2). L'attaque du silicate, qui a lieu par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique, se fait dans un petit creuset de platine disposé dans un bain-marie en cuivre muni de trois tubulures, l'une communiquant avec un appareil d'acide carbonique; une autre porte un tube plongeant jusqu'au fond et relié à un vase de Mariotte; l'autre enfin sert à l'issue de l'eau; le creuset étant disposé sur ce bain-marie, on le recouvre d'un entonnoir et on porte l'eau à l'ébullition en essayant de maintenir toujours le même niveau, à l'aide du vase de Mariotte; on commence l'expérience dans un courant d'acide carbonique qu'on interrompt quand l'eau est en pleine ébullition. Pour faciliter l'attaque du minéral, il faut remuer le mélange, ce qu'on fait à l'aide d'un fort fil de platine qu'on engage dans le col de l'entonnoir, en arrêtant momentanément l'ébullition et en faisant passer de nouveau le courant d'acide carbonique. Quand l'attaque est terminée, on arrête complétement le feu et on remplace l'eau bouillante par de l'eau froide, enfin on vide le contenu du creuset dans un vase à précipiter et on dose l'oxyde ferreux par le permanganate de potassium.

Dosage des alcalis dans les sels organiques, par M. KAEMMERER (3).

La méthode de l'auteur n'est qu'une modification de celle de H. Rose, consistant à brûler la matière organique à l'aide de l'azotate d'ammonium, et à transformer ensuite le carbonate alcalin en sulfate par l'addition de sulfate d'ammonium; cette méthode a l'inconvénient de produire des azotates et azotites alcalins, en même temps que de l'alcali libre, qui attaquent le platine. En ajoutant immédiatement du sulfate d'ammonium, on commence par produire du sulfate alcalin en même temps que presque tout le charbon est brûlé; si ceci n'avait

(1) *Silliman's Americ. Journal*, 2e sér., t. XLIV, p. 347. — *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 454 (1867), n° 24.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 48.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 188 (1868), n° 3.

pas lieu, on achèverait facilement la combustion par l'addition d'un peu d'azotate d'ammonium qui n'agit pas sur le sulfate alcalin formé.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la woodwardite du Cornouailles, par M. F. PISANI (1).

M. Church a donné le nom de woodwardite à une substance découverte en Cornouailles, et il lui a trouvé la composition suivante :

CuO	46,87
SO^3	12,50
Al^2O^3	17,66
HO	22,86

M. Pisani ayant reçu de la woodwardite et un autre minéral lui ressemblant, mais possédant une couleur d'un vert plus clair, a fait une étude comparative de ces deux minéraux.

1° Woodwardite :

		Oxygène.	Rapports.
Oxyde de cuivre	46,8	9,4	4
Acide sulfurique	11,7	7,0	3
Alumine	13,4	»	»
Silice	1,2	»	»
Eau	»	»	»

2° Autre minéral :

		Oxygène.	Rapports.
Oxyde de cuivre	17,4	3,52	4
Acide sulfurique	4,7	2,82	3
Alumine	33,8	»	»
Silice	6,7	»	»
Eau	38,7	»	»
	100,5		

Donc la quantité d'alumine n'est plus en rapport avec celle qui a été trouvée dans la woordwardite, tandis que les quantités d'acide sulfurique et d'oxyde de cuivre sont proportionnelles.

L'auteur remarque que l'on peut considérer le nouveau minéral comme un mélange de *langite*

$$(\dot{C}u^4\dot{\ddot{S}} + 4\dot{H})$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1142 (1867).

avec un silicate d'alumine très-basique analogue à la scarbroïte ou à la schröttérite, ou avec un hydrate d'alumine mêlé d'un silicate du genre allophane ou halloysite.

Quant à la woodwardite, on doit la considérer comme un mélange analogue dans lequel, au lieu d'une allophane très-basique, il y aurait un hydrate d'alumine avec un peu de silice.

La langite qui se trouve en Cornouailles sur le killas a donc dû, dans certaines circonstances, se déposer avec un hydrate d'alumine ou un silicate très-basique pour former ces mélanges de couleur variable qui constituent les minéraux qui font le sujet de cette note.

Sur la franklinite, par M. RAMMELSBERG (1).

L'auteur avait calculé, d'après ses analyses antérieures (2) pour la franklinite, la formule générale $3RO,R^2O^3$, formule qui a été contestée par M. Kobell (3). Ce dernier attribue à la franklinite la formule

$$RO,R^2O^3,$$

anciennement admise.

L'auteur publie de nouvelles analyses, et est amené par elles à la ormule de M. Kobell. Il a trouvé en moyenne :

Oxyde ferrique	66,05
Oxyde manganique	12,23
Oxyde de zinc	21,83
	100,16
Fer	46,23
Manganèse	8,52
Zinc	17,56
Oxygène	27,69
	100,00

Il donne les formules :

$$\dot{Mn}\dddot{\overline{Mn}} + 2\dot{Fe}\dddot{\overline{Fe}} + 5\dot{Zn}\dddot{\overline{Fe}}$$

$$\text{ou} \quad \left.\begin{matrix} 2/5\ \dot{Mn} \\ 3/5\ Zn \end{matrix}\right\}\dddot{\overline{Fe}} = \left.\begin{matrix} Mn^2 \\ Zn^3 \\ \overline{Fe} \end{matrix}\right\}O^{20},$$

qui nous paraissent un peu compliquées, au moins la première et la dernière, pour exprimer que la franklinite est un spinelle ferrico-manganésien et zincique.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXX, p. 146.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CVII, p. 312.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII p. 244 (1867).

Action de l'eau sur les granites, par M. HAUSHOFER (1).

Les échantillons, après avoir été porphyrisés, furent traités par 25 fois leur poids d'eau distillée à 12°. Après huit jours, la liqueur filtrée était évaporée dans une capsule de platine à sec; le résidu repris par de l'eau était filtré de nouveau pour séparer des particules restées en suspension, puis évaporé une seconde fois à sec avec un peu d'acide chlorhydrique ; après quoi, le résidu de chlorures alcalins était pesé. Comme le poids du résidu était toujours très-faible la séparation des alcalis et d'un peu de silice et d'alumine n'était pas possible.

Du *granite de Selb* (10 grammes) laissa ainsi un résidu de 0gr,0085 (soit de 0,0085 p. %) chlorures alcalins, surtout de potassium; l'analyse spectrale indique la lithine et la soude. Le même granit, soumis à l'action de l'eau, sous l'influence d'une agitation continuelle, a donné 0,107 p. % de chlorures alcalins.

Granite d'Ochsenkopf porphyroïde : résidu de chlorures, 0,070 à 0,080 p. %; examen spectral : Na,K,Li,Ca,Rb. C'est le potassium qui domine.

Granite du Fichtelgebirg : résidu, 0,054 à 0,062 p. %; examen spectral : Na,K,Li,Ca avec potassium prédominant. Même granit soumis à l'action simultanée de l'eau et de l'acide carbonique : Résidu = 0,172 p. %.

Granite de Troestan : résidu = 0,068 p. %.

Orthose de Bodenmais. Premier résidu : 0,134 p. %; 2e résidu (provenant d'un second traitement à l'eau) : 0,052 p. %.

D'après les expériences de l'auteur, le gypse favorise la décomposition des granites par l'eau, cette action expliquerait l'influence du plâtrage en agriculture. L'acide carbonique favorise également l'action de l'eau, et la durée de cette action ne paraît pas avoir une indéfluence sensible. L'auteur fait suivre quelques considérations sur la composition des roches feldspathiques à l'air.

La composition de l'orthose de Bodenmais expérimenté par l'auteur fait penser que cet feldspath avait déjà subi l'action de l'eau atmosphérique, qu'il y avait déjà eu, par conséquent, élimination de potasse.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 121 (1868), n° 2.

Sur la réaction alcaline de quelques minéraux,
par M. A. KENNGOTT (1).

Cette note contient la suite des recherches de l'auteur (2).

La *stilbite* du Saint Gothard présente une réaction légèrement alcaline qu'elle perd par la calcination. La *stilbite* de Giebelbach (Haut-Valais) réagit très-faiblement, avant et après calcination; il en est de même de l'*harmotome* et de la *chlorite* du Saint-Gothard. Le *clinochlore* a une réaction plus prononcée après la calcination qu'avant. La *biotite*, la *néphéline* et la *leucite*, toutes trois du Vésuve, sont très-alcalines, même après calcination. La *muscovite* de Sibérie, la *tourmaline* de Sala (Suède) n'ont qu'une réaction très-faible; le *pyrope* de Bohême et l'*almandine* du Tyrol sont neutres. Les grenats alumino-calcaire et ferrico-calcaire ont une forte réaction alcaline. L'*idocrase* du Valais perd peu à peu son alcalinité par la calcination. La *méionite* du Vésuve est très-alcaline, même après calcination. L'*épidote* du Saint-Gothard et l'orthose du Vésuve sont légèrement alcalins. L'*amphibole* et l'*olivine* du Vésuve, le *diopside* du Tyrol et le *sphène* réagissent un peu plus lentement après avoir été calcinées. La *boracite* de Lunebourg, la *magnésite*, le *mésitine* du Piémont ont une réaction très-alcaline après comme avant leur calcination. La *smithsonite* de Chessy, près Lyon, et l'*hydrozincite* d'Espagne ne réagissent très-faiblement qu'après calcination. La *galène* du Hartz est faiblement alcaline. La *sphalérite* de Hongrie, l'*anglésite* de Sardaigne, la *lazulite* de Géorgie et la *schéelite* de Bohême sont sans réaction; cette dernière seulement, après avoir été humectée et chauffée dans la flamme de réduction, est légèrement alcaline. L'*apatite* est très-alcaline après calcination. La *cassitérite*, le *rutile* et le *diaspore* ne réagissent qu'après avoir subi l'action de la flamme réductrice.

L'auteur termine par quelques considérations générales. Pour les silicates, la réaction dépend en partie de la solubilité du minéral; pour les silicates renfermant les mêmes éléments, la réaction est d'autant plus faible que la silice est plus abondante. Parmi les carbonates, ceux qui sont solubles réagissent le plus fort; l'acide carbonique empêche plus que la silice la réaction alcaline.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 474 (1867), n° 16.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 54 (1868).

CHIMIE ORGANIQUE.

Formation directe de l'urée par l'acide carbonique et l'ammoniaque, par M. Al. BASAROW (1).

L'auteur a tenté vainement de transformer en urée le carbonate d'ammonium sous l'influence d'agents deshydratants, mais il y est arrivé nettement en le chauffant à 130° dans des tubes scellés. Le carbonate d'ammonium était obtenu par l'action du gaz carbonique sec sur le gaz ammoniac sec dissous dans l'alcool absolu. Il a observé également qu'on obtient des quantités notables d'urée pure par l'action d'une température de 130-140° sur le carbonate ammonique du commerce qui peut-être renfermait du carbonate d'ammonium, ce dont l'auteur ne s'est point assuré.

Formation du glycocolle par l'acide urique, par M. A. STRECKER (2).

Lorsqu'on chauffe, en tubes scellés, à 160-170° de l'acide urique avec une solution saturée à froid d'acide iodhydrique, il se dissout, et l'on obtient par le refroidissement des cristaux d'iodure d'ammonium; à l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide carbonique et si l'on traite par l'hydrate plombique, puis par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb dissous, on obtient par la concentration des cristaux incolores qui sont du glycocolle, dont l'identité a été établie par l'analyse et par celle de la combinaison cuivrique. Il y a en même temps de l'ammoniaque de formée. Ce dédoublement de l'acide urique est représenté par l'équation :

$$\underset{\text{Acide urique.}}{\text{C}^5\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^3} + 5\text{H}^2\text{O} = \underset{\text{Glycocolle.}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}^2} + 3\text{CO}^2 + 3\text{AzH}^3.$$

On peut envisager l'ammoniaque et l'acide carbonique qui se dégagent comme provenant d'une molécule d'acide cyanurique et l'acide urique peut alors être comparé à l'acide hippurique qui renferme également du glycocolle. L'acide urique peut être représenté par la formule :

$$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}<\begin{matrix}\text{AzH} - \text{CO}\\ \text{AzH} - \text{CO}\end{matrix}>\text{AzCy}.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 204.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 215.

On sait que M. Baeyer a obtenu du glycocolle à l'aide de l'acide amidomalonique dérivé de l'acide violurique, mais on ne l'avait pas encore obtenu directement par l'acide urique.

Sur l'aldéhyde méthylique, par M. W. HOFMANN (1).

L'existence de l'aldéhyde méthylique présente un grand intérêt, comme l'aldéhyde du groupe monocarboné. Jusqu'à présent, ce composé n'était pas connu. On obtient un composé doué des propriétés que doit posséder cette aldéhyde en dirigeant sur une spirale de platine un courant d'air mélangé de vapeurs d'esprit de bois. Un flacon tubulé, de deux litres de capacité reçoit de l'alcool méthylique légèrement chauffé, sur une hauteur de 5 centimètres environ; l'une des tubulures porte un tube qui descend près de la surface du liquide, la seconde tubulure porte un bouchon muni d'une spirale de platine plongeant également jusqu'à la surface de l'alcool; la troisième tubulure, enfin, communique avec un réfrigérant de Liebig terminé par un récipient tubulé; ce dernier est relié, par une série de flacons laveurs, à un aspirateur destiné à faire passer un courant d'air à travers l'appareil.

Quand tout est disposé, on chauffe la spirale de platine au rouge et on la dispose au-dessus de l'alcool, en faisant passer de l'air; il se développe aussitôt des vapeurs qui irritent fortement les yeux, et il se condense des gouttes liquides dans le récipient. En réglant bien l'accès de l'air, l'opération peut se continuer longtemps sans que la spirale se refroidisse et l'on peut recueillir ainsi de 50 à 100 grammes de liquide.

On peut remplacer l'aspirateur par un soufflet, par exemple celui de la lampe d'émailleur.

Le liquide qui se condense possède les propriétés d'une aldéhyde : additionné d'ammoniaque, il réduit facilement le nitrate d'argent en donnant un miroir métallique; dans cette réduction, l'aldéhyde se transforme d'abord en acide formique qui lui-même donne de l'eau et de l'acide carbonique; le dégagement de ce gaz est très-caractéristique pour l'aldéhyde méthylique. Lorsqu'on chauffe avec de la potasse le liquide condensé, il se trouble, jaunit, et laisse déposer des gouttelettes oléagineuses brunes, dont l'odeur rappelle celle de la résine d'aldéhyde.

L'auteur n'a pas encore pu isoler l'aldéhyde méthylique de l'alcool

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 357. Mars 1868.

qui l'accompagne ; cette séparation doit présenter des dificultés, en raison de la grande volatilité de cette aldéhyde; il a dû se contenter pour le moment de chercher à l'engager dans une combinaison stable et se prêtant à l'analyse. Si l'on dirige dans le liquide condensé un courant d'hydrogène sulfuré, il se sépare bientôt des gouttes huileuses d'une odeur alliacée, qui finissent par se réunir.

Lorsqu'on mélange ensuite le liquide avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique concentré, il s'éclaircit et se prend par le refroidissement en une masse cristalline feutrée, d'une blancheur éclatante, fusible à 218° et volatile sans décomposition. Peu soluble dans l'eau bouillante, ce produit se dissout un peu dans l'alcool, et encore mieux dans l'éther; on peut cependant le faire cristalliser dans l'eau bouillante : ainsi purifié, il fut soumis à l'analyse qui conduisit, comme on pouvait s'y attendre, à la formule de la sulfaldéhyde méthylique

$$\text{Є}H^2\text{S}.$$

M. Aimé Girard a obtenu, il y a quelques années, un corps de même composition et dont les propriétés paraissent peu différentes, en traitant le sulfure de carbone par l'hydrogène naissant; mais ce corps n'a pas encore été envisagé comme le dérivé d'une aldéhyde.

Enfin M. Husemann a obtenu un corps ayant probablement la même composition, par l'action du sulfure de sodium sur l'iodure de méthylène.

Sur le chlorure d'acétyle chloré et sur la chloracétylurée, par M. JAZUKOWITSCH (1).

On obtient très-facilement le chlorure d'acétyle chloré en faisant passer un courant de chlore dans du chlorure d'acétyle dans leque on a dissous un peu d'iode. Pour éviter l'échauffement, on ne fait arriver le chlore qu'à la surface, et on fait refluer les vapeurs; on le rectifie par distillation; il bout à 106°. Traité par l'eau, il donne de l'acide monochloracétique solide; c'est la meilleure manière de le préparer (2). Traité par l'urée, il donne la chloracétylurée

$$\text{Є}H^3(\text{Є}^2H^2Cl\Theta)Az^2\Theta\ ;$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 234.

(2) Cette réaction a déjà été utilisée par M. Wurtz, il y a longtemps, pour obtenir l'acide monochloracétique et ses dérivés. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. XLIX, p. 60) Ed. W.

le cyanure de potassium paraît agir sur ce corps, en produisant peut-être de l'*acide barbiturique*, c'est ce que l'auteur n'a pas encore vérifié

$$\mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C^2H^2ClO}\\ \mathrm{H^3}\end{array}\right. + \mathrm{CAzK} = \mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C^2H^2CAz}\\ \mathrm{H^3}\end{array}\right. + \mathrm{KCl}.$$

Chloracétylurée.

$$\mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C^2H^2CAz}\\ \mathrm{H^3}\end{array}\right. + \mathrm{H^2O} = \mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C^3H^2O^2}\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right. + \mathrm{AzH^3}.$$

Ac. barbiturique.

Sur la préparation des acides glycolamidiques par l'acide monochloracétique, par M. W. HEINTZ (1).

Cette transformation se fait le plus aisément en distribuant de l'acide monochloracétique dans trois ballons spacieux, le dissolvant dans l'eau et saturant une des portions par un grand excès d'ammoniaque, et les autres seulement faiblement. On porte à l'ébullition la première portion en faisant passer les vapeurs dans un réfrigérant ascendant et de là dans une des autres portions; après plusieurs heures, on remplace le premier ballon par le second et on fait barbotter l'ammoniaque dans le troisième, puis on porte ce dernier à l'ébullition en mettant le premier à la suite du réfrigérant, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que chacune des trois portions ait subi une ébullition de 10 à 12 heures. On s'assure que tout l'acide monochloracétique est transformé en précipitant le chlore par le nitrate d'argent et observant si une ébullition avec de la potasse donne encore du chlorure de potassium. On mélange alors le contenu des trois ballons, on sépare le sel ammoniac par cristallisation et l'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique concentré à la liqueur sirupeuse d'où il se dépose peu à peu un précipité d'acide triglycolamidique qu'on lave à l'eau froide quand il a fini de se déposer, et qu'on fait cristalliser après décoloration par le charbon.

On ajoute les eaux mères et les eaux de lavage à la liqueur acide, car elles renferment de l'acide diglycolamidique. Pour séparer ce dernier, on neutralise par l'ammoniaque, on sépare par cristallisation le sel ammoniac nouvellement formé et l'on évapore l'eau mère à sec après y avoir ajouté du carbonate de zinc précipité; quand l'addition d'eau bouillante et de carbonate de zinc ne produit plus d'ammoniaque, on filtre et on lave le précipité pour le décomposer ensuite, en le délayant dans beaucoup d'eau, par l'hydrogène sulfuré.

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 49. Janvier 1868.

La liqueur séparée du diglycolamidate de zinc renferme du chlorure de zinc et du glycocolle, on la sursature par l'ammoniaque; on fait bouillir et on précipite par du sulfure d'ammonium; après le refroidissement, on filtre le sulfure de zinc et on le lave avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium. On évapore ensuite à sec, au bain-marie, la liqueur filtrée en y ajoutant de la litharge humide (1 p. 1/2 pour 1 p. d'acide monochloracétique employé); on reprend le résidu par de l'eau bouillante et on filtre après refroidissement.

On débarrasse par l'hydrogène sulfuré la liqueur filtrée du plomb qu'elle renferme, on filtre et l'on abandonne à cristallisation en ajoutant à la liqueur un peu d'ammoniaque et d'alcool. On obtient ainsi du glycocolle qu'on purifie par cristallisation.

Si l'on veut également obtenir l'acide glycolique qui se forme en petite quantité, il faut le chercher dans le résidu plombique.

Sur la constitution de l'acide glyoxylique, par MM. PERKIN et DUPPA (1).

MM. Perkin et Duppa ont découvert, il y a déjà quelques années, un acide $C^2H^4O^4$ que depuis on a regardé comme identique à l'acide glyoxylique de M. Debus. Après avoir laissé de côté l'étude de ce corps et des circonstances de sa formation, MM. Perkin et Duppa reviennent aujourd'hui sur ce sujet avec beaucoup de détails.

L'acide dibromacétique, qui est le point de départ de toute la préparation, est difficile à obtenir sans mélange d'acides monobromacétique et bromhydrique; pour l'obtenir, MM. Perkin et Duppa ont eu recours à la formation des amides et à leur séparation par voie de dissolution; la dibromacétamide est, en effet, peu soluble dans l'alcool et facile à obtenir en cristaux très-purs.

Pour préparer le dibromacétate d'argent, les auteurs ont décomposé doucement à froid, et en maintenant la température aussi basse que possible, la dibromacétamide par la potasse très-étendue; la solution filtrée acidulée par l'acide nitrique, a fourni par le nitrate d'argent le dibromacétate d'argent à l'état de précipité insoluble.

Chauffé à 100°, au contact de l'eau, le dibromacétate d'argent laisse ensuite déposer des bromures d'argent, tandis que la liqueur conserve en dissolution de l'acide bromoglycolique.

Cet acide saturé exactement par la potasse, traité par le nitrate d'argent, fournit le bromoglycolate d'argent insoluble.

(1) *Journal of the Chemical Society*, mai 1868, p. 197.

Et celui-ci enfin, bouilli avec de l'eau, fournit du bromure d'argent et un acide $C^2H^4O^4$ qui reste en solution et que l'on a regardé comme identique avec l'acide obtenu par M. Debus en oxydant l'alcool.

Toutes les analyses faites par MM. Perkin et Duppa, soit sur l'acide $C^2H^4O^4$, soit sur ses sels de chaux, de baryte, d'argent, confirment cette manière de voir; il en est de même de toutes les réactions qu'ils ont tentées et notamment d'un caractère spécifique consistant en ceci, que les sels d'aniline des deux acides fournissent des solutions incolores qui, par l'ébullition, donnent un précipité orangé brillant.

Quant à la constitution de l'acide glyoxylique, MM. Perkin et Duppa l'interprètent en disant que cet acide doit être considéré comme l'acide bromoglycolique, dans lequel HO viendrait remplacer Br.

Pour justifier cette interprétation, les auteurs, après avoir rappelé que les bromacétates et chloracétates chauffés seuls donnent naissance à un bromure et à un corps neutre, la glycolide, tandis que chauffés avec de l'eau ils fournissent, à la place de ce corps neutre, de l'acide glycolique, après avoir démontré que dans les mêmes conditions les dibromacétates donnent de même, soit un corps neutre, le bromoglycolide, soit un acide, l'acide bromoglycolique, se basent sur ce fait que les bromoglycolates subissent dans des circonstances analogues des décompositions toutes semblables, engendrant ainsi dans le premier cas un corps neutre, le glyoxylide, dans le second un acide qui n'est autre que l'acide glyoxylique.

Dans cet ordre d'idées, les réactions qui s'accomplissent au contact de l'eau doivent s'écrire :

$$1^\circ \quad \left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}H\\ H\\ Br\end{array}\right. \\ CO,MO\end{array}\right. + H^2O = \left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}H\\ H\\ HO\end{array}\right. \\ CO,HO\end{array}\right. + MBr.$$

Bromacétate métallique. — Acide glycolique.

$$2^\circ \quad \left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}H\\ Br\\ Br\end{array}\right. \\ CO,MO\end{array}\right. + H^2O = \left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}H\\ Br\\ HO\end{array}\right. \\ CO,HO\end{array}\right. + MBr.$$

Dibromacétate métallique. — Acide bromoglycolique.

$$3^\circ \quad \left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}H\\ HO\\ Br\end{array}\right. \\ CO,MO\end{array}\right. + H^2O = \left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}H\\ HO\\ HO\end{array}\right. \\ CO,HO\end{array}\right. + MBr.$$

Bromoglycolate métallique. — Acide glyoxylique.

Après avoir ainsi démontré la possibilité de remplacer Br par HO dans l'acide bromoglycolique, MM. Perkin et Duppa, retournant la question, ont démontré qu'en chauffant l'acide glyoxylique avec du perbromure de phosphore, il était possible d'effectuer la réaction inverse et d'obtenir le bromure de dibromacétyle, en remplaçant, dans l'acide glyoxylique 2 équivalents de HO par 2 équivalents de Br, réaction exprimée par la formule :

$$\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H \\ HO \\ HO \end{matrix}\right. \\ CO,MO \end{matrix}\right. + 3PhBr^5 = \left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H \\ Br \\ Br \end{matrix}\right. \\ COBr \end{matrix}\right. + 3PhOBr^3 + MBr + 2HBr.$$

Glyoxylate métallique. — Bromure de dibromacétyle.

D'après ce qui précède, MM. Perkin et Duppa pensent qu'il existe entre l'acide glyoxylique et un alcool triatomique les mêmes réactions qu'entre l'acide glycolique et le glycol.

Sur la solubilité de la xanthine (oxyde urique) dans l'acide chlorhydrique, par M. BENCE JONES (1).

Les opinions sont partagées sur le fait de la solubilité ou de l'insolubilité de la xanthine dans l'acide chlorhydrique.

L'auteur, en expérimentant sur un calcul pesant environ $1^{gr},250$, a reconnu que la xanthine était réellement soluble dans les acides, et notamment dans l'acide chlorhydrique, même froid. Au microscope, cette solution acide fournit des lames hexagonales d'une très-grande netteté et tout à fait caractéristiques.

Sur la transformation du chloroiodure d'éthylène en glycol, par M. MAXWELL SIMPSON (2).

M. Maxwell Simpson a reconnu d'abord qu'en chauffant une molécule de chloroiodure d'éthylène avec une molécule d'oxyde d'argent humide en vase clos à 160-200° pendant 20 heures, on obtient du glycol. La présence d'une certaine quantité d'acide dans les produits de la réaction lui ayant fait penser que l'eau pouvait intervenir aussi bien que l'oxyde d'argent, il a chauffé simplement 1 partie en poids de chloroiodure en vase clos à 160-220° avec 5 parties d'eau distillée. A l'ouverture du tube, il a trouvé à côté de l'acide iodhydrique et

(1) *Journal of the Chemical Society*, mai 1868, p. 211.
(2) *Philos. Magaz.*, avril 1868, p. 282.

de l'acide chlorhydrique produits, du glycol formé d'après la réaction :

$$\mathrm{C^2H^4}''\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{I}\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = \mathrm{C^2H^4}''\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. + \mathrm{HCl} + \mathrm{HI}.$$

Sur l'acide paratartrique, par M. A. STRECKER (1).

Il se produit de l'acide paratartrique lorsqu'on fait bouillir pendant quelques heures dans un appareil, muni d'un réfrigérant ascendant, une solution aqueuse de glyoxal avec un excès d'acide prussique et un peu d'acide chlorhydrique. Ensuite on ajoute de temps en temps de l'acide chlorhydrique. On chasse l'excès d'acide prussique au bain-mario et on traite le résidu par un lait de chaux ; il se sépare un sel de chaux en partie soluble dans l'acide acétique. La partie insoluble est décomposée par le carbonate de potasse à l'ébullition, filtrée et additionnée d'un peu d'acide acétique; il se sépare des cristaux qui, purifiés, présentent tous les caractères de l'acide paratartrique.

L'auteur n'a pas encore essayé si l'acide ainsi obtenu se scinde en acides dextro- et lévogires; il paraît du reste identique avec la modification obtenue par M. Kekulé au moyen de l'acide bibromosuccinique. L'équation suivante explique sa formation :

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{\mathrm{C^2H^2O^2}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2\mathrm{CAzH}} + 4\mathrm{H^2O} = \underset{\text{Acide tartrique.}}{\mathrm{C^4H^6O^6}} + 2\mathrm{AzH^3}.$$

Les rapports qui existent entre les acides succinique et tartrique permettent de dériver la formule du second de celle du premier ; mais comme il est possible que $\mathrm{C^2H^4}$ existe à l'état d'éthylène ou d'éthylidène dans l'acide succinique, il s'ensuit que plusieurs formules peuvent exprimer la constitution de l'acide tartrique. Si l'acide succinique est

$$\begin{matrix}\mathrm{CH^2,CO,OH.}\\ |\\ \mathrm{CH^2\ CO\ OH.}\end{matrix}$$

l'acide tartrique est

$$\begin{matrix}\mathrm{CH,OH,CO,OH}\\ |\\ \mathrm{CH,OH,CO,OH}\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}\mathrm{C(OH)^2CO,OH.}\\ |\\ \mathrm{CH^2,CO,OH.}\end{matrix}$$

L'expérience de l'auteur confirme la première hypothèse, en effet la formule du glyoxal est :

$$\begin{matrix}\mathrm{COH}\\ |\\ \mathrm{COH.}\end{matrix}$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 216.

et en le traitant par les acides prussique et chlorhydrique on y a introduit 2HCO.OH.

Nouveau mode de formation des acides sulfoconjugués, par M. STRECKER (1).

Les acides sulfoconjugués, comme l'acide sulfacétique, l'acide iséthionique, l'acide sulfophénique, etc., traités par les alcalis, donnent des sulfites; on peut donc les envisager comme des sulfites dont la moitié du métal est remplacée par un radical alcoolique ou acide; il est donc possible de prévoir leur formation par l'action des chlorures correspondants sur les sulfites. M. Bender a fait voir que l'iodure d'éthyle, en agissant sur le sulfite neutre de potassium, donne du *sulféthylate* et de l'iodure de potassium :

$$\text{Ꞓ}^2H^5I + K\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}^2,\text{Ꝋ}K = \text{Ꞓ}^2H^5,\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}^2,\text{Ꝋ}K + IK.$$

M. Bender a obtenu de même, avec le bromure d'éthylène, du *disulféthylénate* de sodium :

$$\text{Ꞓ}^2H^4Br^2 + 2Na\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}^3Na = \text{Ꞓ}^4H^4\left\{\begin{matrix}\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}^2,\text{Ꝋ}Na\\ \text{Ꞩ}\text{Ꝋ}^2,\text{Ꝋ}Na\end{matrix}\right. + 2NaBr.$$

M. Collmann, en faisant réagir l'acide monochloracétique sur le sulfite de potassium, a obtenu du *sulfacétate* :

$$\text{Ꞓ}H^2\left\{\begin{matrix}\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}^2,\text{Ꝋ}K\\ \text{Ꞓ}\text{Ꝋ},\text{Ꝋ}K\end{matrix}\right. .$$

La monochlorhydrine du glycol donne de même de *l'iséthionate de potassium* :

$$\begin{matrix}\text{Ꞓ}H^2,\text{Ꝋ}H\\ \text{Ꞓ}H^2,\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}^2,\text{Ꝋ}K\end{matrix} .$$

La dichlorhydrine de la glycérine donne de même du *disulfoglycérate de potassium* (Schaüffelen); et la trichlorhydrine, de l'acide trisulfoglycérique

$$\text{Ꞓ}^3H^5(\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}^2H)^3,$$

mais beaucoup plus difficilement.

Ce genre de décomposition n'est pas toujours aussi simple : le chloroforme n'est attaqué que lentement, à 180°, par le sulfite de potassium; il se dégage de l'acide carbonique un gaz brûlant avec une flamme verte (chlorure de méthyle ?) et la solution renferme de l'*acide sulfométhylique* et ses dérivés chlorés, de l'*acide disulfométhylénique* et peut-être de l'acide trisulfométhylénique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 213.

En général, le chlore, le brome, l'iode, unis au carbone, sont remplacés par le reste SO^3K.

Nouvelle synthèse de l'acide iséthionique, par MM. ERLENMEYER et DARMSTAEDTER (1).

On obtient très-facilement de l'iséthionate de soude en chauffant pendant quelque temps à 100°, dans des tubes scellés, du bisulfite de soude avec de l'oxyde d'éthylène :

$$\left.\begin{array}{l} H^2C \\ \,| \\ H^2C \end{array}\right> O + HSO^2ONa = \begin{array}{l} H^2COH \\ \,| \\ H^2CSO^2ONa. \end{array}$$

Formation d'acide chlorométhylisethionique, par M. DARMSTAEDTER (2).

Le sel de soude de cet acide se forme par l'union, à 106°, de l'épichlorhydrine avec le bisulfite de soude

$$\begin{array}{l} H^2CCl \\ \;\;| \\ H\ C \\ \;\;| \\ H^2C \end{array} \left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right> O + HSO^2ONa = \begin{array}{l} H^2CCl \\ \;\;| \\ H\ COH \\ \;\;| \\ H^2CSO^2ONa. \end{array}$$

Formation d'alcool par l'éther, par MM. ERLENMEYER et TSCHEPPE (3).

Si l'on chauffe longtemps à 150 ou 180° de l'éther avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, il se forme de l'alcool.

Dédoublement de l'acide lactique de fermentation, par M. ERLENMEYER (4).

L'acide lactique, chauffé pendant quelques heures à 130° avec de l'acide sulfurique étendu, se dédouble en aldéhyde et acide formique. L'auteur pense que l'acide sarcolactique se dédoublera ainsi en glycol éthylénique et acide formique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 341.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 342.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 343.
(4) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 343.

Décompositions et réactions des éthers nitreux et nitriques, par MM. T. CHAPMANN et H. SMITH (1).

I. *Nitrite d'amyle.* — Le méthylate de sodium, qui réagit énergiquement, donne de l'azotite de sodium et de l'éther méthylamylique; l'éthylate de sodium donne de l'éther éthyle-amylique. La potasse alcoolique donne de l'alcool amylique s'il y a beaucoup d'eau en présence, et de l'éther mixte s'il y a peu d'eau.

L'ammoniaque n'agit bien sur le nitrite d'amyle qu'à 130°, en tubes scellés : il se forme de l'alcool amylique de l'eau et de l'azote.

L'acide chlorhydrique concentré agit difficilement sur le nitrite d'amyle. Si l'on sature cet éther humide par du gaz chlorhydrique, on observe la réaction :

$$C^5H^{11}AzO^2 + HCl = C^5H^{12}O + AzO + Cl.$$

En l'absence d'eau, il se forme en même temps un peu de chlorure d'amyle.

L'acide bromhydrique donne du bromure d'amyle et de l'acide azoteux.

L'acide iodhydrique ne donne pas de vapeurs nitreuses, il se sépare de l'iode et il se forme souvent de l'ammoniaque.

L'acide acétique cristallisable à chaud agit suivant l'équation :

$$C^5H^{11}AzO^2 + C^2H^4O^2 = C^2H^3(C^5H^{11})O^2 + HAzO^2,$$

et l'acide formique suivant :

$$2C^5H^{11}AzO^2 + 4CH^2O^2 = 2CH(C^5H^{11})O^2 + Az^2O + 2CO^2 + 3H^2O.$$

Une solution concentrée de chlorure de zinc agit déjà à froid; à chaud, il y a dégagement d'azote et de bioxyde d'azote et production d'aldéhyde valérique et de valérianate d'amyle. Le zinc attaque très-lentement le nitrite d'amyle en donnant du bioxyde d'azote et de l'amylate de zinc. Le sodium ne l'attaque d'abord que difficilement, mais aussitôt que l'attaque a commencé, elle est très-vive; on la régularise en mélangeant le nitrite d'amyle avec de l'éther; il se dégage de l'azote et du protoxyde d'azote et il se forme de l'éthylate de sodium, mais très-peu de nitrite de sodium.

II. *Nitrate d'amyle.* — Les auteurs préparent cet éther en laissant tomber goutte à goutte, en remuant sans cesse, 50 centimètres cubes

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. v, p. 576. Déc. 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. iv, p. 172.

d'alcool amylique dans 150 centimètres cubes d'un mélange de 1 volume d'acide azotique (densité = 1,36) et de 3 volumes d'acide sulfurique concentré, refroidi par la glace; on ne remarque pas d'action, mais il se forme une couche surnageant le mélange acide, on décante cette couche on la lave à l'eau et on la sèche.

Le nitrate d'amyle bout à 147-148°; à 7 ou 8° sa densité est la même que celle de l'eau. Les acides chlorhydrique, acétique, formique et oxalique bouillants ne l'attaquent pas. Il dissout à l'ébullition du soufre et du phosphore, mais ce dernier peut produire des explosions.

Le perchlorure de phosphore l'attaque très-difficilement; l'oxychlorure donne HCl, des produits de substitution et une petite quantité d'une substance basique.

L'éthylate de soude l'attaque comme le nitrite d'amyle. Le sodium le transforme en éthylate et nitrite de sodium.

III. *Nitrate d'éthyle.* — Peut se préparer comme le nitrate d'amyle. Ses réactions sont analogues. Le sodium l'attaque à l'ébullition; à un certain moment, il y a explosion.

IV. *Nitrate de méthyle.* — L'amylate de sodium le transforme en éther méthyle-amylique et nitrate de sodium. Il distille sans altération sur le sodium; mais si l'on opère avec de l'éther en tubes scellés, l'action est la même que pour le nitrate d'amyle.

Action du zinc-éthyle sur les éthers nitreux et nitrique, par MM. CHAPMAN et Miles SMITH (1).

L'action du zinc éthyle sur le nitrite d'amyle ressemble à celle qu'exercent les métaux sur le même corps.

Les auteurs ont déjà établi que le zinc et le sodium, en attaquant cet éther, déterminent un dégagement d'azote, de bioxyde d'azote ou de protoxyde d'azote, suivant les conditions de l'expérience; il en est de même lorsque à ces métaux on substitue le zinc-éthyle. Ce sont les deux derniers cas qui, d'ailleurs, se produisent le plus volontiers.

Le zinc-éthyle pur attaque le nitrite d'amyle avec violence; mais si on l'étend d'éther, on peut modérer assez la réaction pour en étudier les produits.

Si le zinc-éthyle ainsi dilué est mis en contact avec du nitrite d'amyle, un gaz se dégage que l'on reconnaît aisément pour du bioxyde d'azote, et il reste une masse dont la consistance est celle du miel, dont on peut extraire par l'eau de l'alcool amylique, de l'alcool ordi-

(1) *Journal of the Chemical Society*, mai 1868, p. 174.

naire, de l'hydrure d'éthyle et probablement de l'éther éthylamylique.

L'équation suivante rend compte du phénomène :

$$2\left.\begin{matrix}AzO\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + Zn(C^2H^5)^2 = \left.\begin{matrix}ZnC^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + 2AzO.$$

Si, au contraire, le zinc éthyle est en excès, il ne se dégage aucun gaz; la réaction n'en est pas moins la même, mais elle se complique, dans ce cas, d'une réaction secondaire; le bioxyde d'azote est absorbé par l'excès de zinc-éthyle et il se forme le composé double désigné par Frankland sous le nom de dinitroéthylate de zinc et de zinc-éthyle

$$2AzO + Zn(C^2H^5)^2 = Az^2C^2H^5O^2ZnC^2H^5.$$

Le nitrate d'amyle est attaqué par le zinc-éthyle avec plus de violence encore que le nitrite; mais dilué par une grande quantité d'éther, il se comporte de la même façon que celui-ci dans les mêmes conditions.

De l'action des permanganates alcalins sur les matières azotées, par MM. WANKLYN et CHAPMAN (1).

Dans les recherches qui ont servi de prémisses au travail actuel, les auteurs ont démontré que l'albumine soumise à l'action du permanganate de potasse fortement alcalin, dégage de l'ammoniaque et que la quantité dégagée est proportionnelle à la quantité d'albumine, et constante.

Ils ont, depuis, continué leur recherches en les étendant aux matières azotées et aux composés nitrogénés.

Leur mode opératoire consiste à introduire dans une cornue une certaine quantité d'eau, additionnée de potasse et à laquelle on enlève par une distillation partielle (1/5e du volume) toute l'ammoniaque qu'elle peut renfermer. Après cette distillation, l'eau est additionnée d'une quantité convenable de permanganate et on y introduit enfin une proportion toujours faible de la matière à essayer; celle-ci a dû être primitivement dissoute. Après distillation, l'ammoniaque est recherchée et dosée dans le liquide que contient le récipient.

Les principaux résultats constatés par les auteurs sont les suivants : la morphine, la codéine, la papavérine, la strychnine, l'iodure de méthylstrychnine, la brucine, les sulfates de quinine et de cinchonine, la nicotine, la naphtylamine, la toluidine, l'acétate de rosaniline, lais-

(1) *Journal of the Chemical Society*, mai 1868, 161.

sent dégager à l'état d'ammoniaque une quantité d'azote qui correspond très-exactement à la moitié de celle que ces substances renferment. La créatine laisse dégager le tiers de son azote, la théine le quart, etc.

Les composés nitrogénés au contraire, c'est-à-dire ceux qui renferment l'azote à l'état de vapeur nitreuse, ne dégagent pas d'ammoniaque dans ces conditions, leur azote se transforme en acide azotique ; tel est, par exemple, le cas de l'acide picrique. En dehors de ces composés, l'urée et le ferrocyanure de potassium sont les seules substances azotées qui, au contact du permanganate, ne donnent lieu à aucun dégagement d'ammoniaque.

Ces recherches semblent de nature à jeter quelque jour sur la constitution encore obscure de la plupart des matières azotées.

Sur l'action du chlorure d'acétyle sur le saccharate d'éthyle, par M. A. BALTZER (1).

Lorsqu'on ajoute 4 molécules de chlorure d'acétyle à de l'éther saccharique et qu'on chauffe doucement, il se forme un composé cristallisé et une huile insoluble dans l'eau en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Les cristaux débarrassés d'huile au moyen de l'alcool froid et purifiés par une cristallisation dans l'alcool bouillant, constituent des aiguilles brillantes, non fusibles sans décomposition. Leur composition est exprimée par la formule $\text{Ꞡ}^{10}H^{10}\text{Ꝋ}^{8}$.

Ce corps se produit sans doute aux dépens d'un peu d'acide saccharique resté mélangé avec l'éther :

$$\text{Ꞡ}^{6}H^{10}\text{Ꝋ}^{8} + 4(\text{Ꞡ}^{2}H^{3}\text{Ꝋ},Cl) = \text{Ꞡ}^{10}H^{10}\text{Ꝋ}^{8} + 4HCl + 2\text{Ꞡ}^{2}H^{4}\text{Ꝋ}^{2}.$$

L'huile n'a pu être obtenue à l'état de pureté.

L'*éther saccharique tétracétylique*,

$$\text{Ꞡ}^{16}H^{24}O^{11} = \text{ꞠꝊ}(\text{Ꝋ},\text{Ꞡ}^{2}H^{5}),\text{Ꞡ}^{4}H^{4}(\text{Ꝋ},\text{Ꞡ}^{2}H^{3}\text{Ꝋ})^{4},\text{ꞠꝊ}(\text{Ꝋ},\text{Ꞡ}^{2}H^{5}),$$

se produit dans les circonstances suivantes : on fait chauffer à 100° 50 grammes de la combinaison cristallisée de chlorure de calcium et d'éther saccharique avec un peu plus d'une égale quantité de chlorure d'acétyle ; il se forme une masse gommeuse qui cède à l'éther anhydre une huile soluble dans l'eau et dans l'alcool et cristallisant en ma-

(1) *Naturf. Ges. Zürich*, 1867, p. 303. Extrait du *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 219.

jeure partie au-dessus de l'acide sulfurique. Les cristaux purifiés constituent des tables incolores appartenant au système clinorhombique.

Ce composé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool froid et bouillant dans l'éther. Il fond à 61°; la potasse alcoolique le résinifie.

Sur l'acide isodulcitique, par M. G. MALIN (1).

L'isodulcite $C^6H^{14}O^6$ est le sucre obtenu par MM. Hlasiwetz et Pfaundler par le dédoublement du quercitrin; ce sucre donne avec l'acide azotique un acide particulier, l'*acide isodulcitique*; on l'obtient en employant l'acide azotique de 1,33 de densité, faisant bouillir aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, chassant une partie de l'acide, neutralisant par un lait de chaux, précipitant la liqueur filtrée par de l'acétate de plomb et décomposant le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré à chaud. La liqueur, séparée par filtration du sulfure de plomb, étant évaporée à consistance sirupeuse, fournit, après plusieurs semaines, des cristaux grenus, vitreux, peu solubles dans l'alcool, d'une saveur acide agréable, sans action sur le tartrate cupropotassique, fondant au bain-marie en perdant de poids et en brunissant. Séché sur de l'acide sulfurique, cet acide renferme $C^6H^{10}O^9$. Son *sel de baryum* $C^6H^8Ba^2O^9$ forme un dépôt cristallin par le refroidissement d'une solution d'acide saturée par du carbonate barytique, ou un précipité blanc lorsqu'on précipite l'acide par du chlorure de barium ammoniacal. Le *sel de calcium* $C^6H^8Ca^2O^9$ ressemble au précédent; le *sel de cadmium* $C^6H^8Cd^2O^9$ est semi-cristallin. Le sel de plomb, séché à 120°, présente une composition intermédiaire entre

$$(C^6H^7O^9)^2Pb^3 \text{ et } C^6H^6O^9,Pb^2.$$

Le sel d'ammonium s'obtient à l'état d'un sirop qui se prend en une masse cristalline radiée, hygroscopique. Le *sel d'argent* forme un précipité blanc assez soluble dans l'eau.

L'acide isodulcitique $C^6H^{10}O^9$ est le terme le plus oxygéné d'une série de composés dont le sucre de lait $C^6H^{10}O^5$ est le premier terme, et l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8$ l'avant dernier.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 197. Février 1868.

Sur la réduction de l'acide oxalique, par M. C. CLAUS (1).

Cette réduction donne naissance à de l'acide glycolique ainsi que l'ont montré les expériences de M. Schulze et de M. Church; ce dernier a décrit en outre un acide isomérique de l'acide acétique, qui prend également naissance dans cette réaction; d'après les expériences de l'auteur, cette assertion n'est pas fondée et c'est bien l'acide acétique lui-même qui se forme.

Sur le malate acide de potassium, par M. KAEMMERER (2).

Le malate de potassium qu'on obtient en saturant de l'acide malique par du carbonate de potassium et en ajoutant ensuite une deuxième portion d'acide égale à la première, renferme, séché à l'air,

$$2K(\text{C}^4H^5\text{O}^5) + 3\ {}^1/_2\ H^2\text{O};$$

il se présente en cristaux inaltérables à l'air. Chauffé à 170°, ce sel se décompose en se colorant légèrement. Il n'éprouve pas de perte sensible à 100°.

Sur l'oxydation du diamylène par l'acide chromique, par M. J. WALZ (3).

Du diamylène brut, bouillant de 153 à 170°, traité par le brome donne une huile presque incolore, d'une odeur camphrée se décomposant déjà à 100° et renfermant $\text{C}^{10}H^{19}Br^3$; il y a en même temps dégagement d'acide bromhydrique.

Sous l'influence du chromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu, il donne :

1° Une huile verte bouillant de 128 à 200°, formée d'un mélange de plusieurs combinaisons oxygénées non acides;

2° Un produit distillé acide renfermant de l'acide acétique et un acide oléagineux dont le sel d'argent renferme 40,6 à 40,8 d'argent.

3° Une substance goudronneuse restant comme résidu de la distillation, et paraissant renfermer un acide $\text{C}^7H^{14}\text{O}^2$, bouillant vers 215-225°.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 253. Février 1868.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 190.

(3) *Silliman's American Journal*, t. XLV, p. 57. Janvier 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 315.

Sur quelques dérivés de la benzine, par M. C. LESIMPLE (1).

1. *Préparation des dérivés chlorés de la benzine.* Cette préparation se fait le plus facilement, d'après l'auteur, en employant le trichlorure d'antimoine : ce composé se dissout à chaud dans la benzine et peut de nouveau en être séparé par l'acide chlorhydrique. Par une action prolongée de ce chlorure, l'auteur a obtenu finalement de grandes quantités de chlorure de carbone et de dérivés chlorés de la benzine, pour lesquels l'auteur a observé les mêmes points de fusion que M. Jungfleisch. On sépare ces produits chlorés en s'appuyant sur leurs points de fusion : la benzine trichlorée fond à 62°, la benzine hexachlorée à 139° et la benzine pentachlorée à 217°. On introduit les benzines chlorées dans un nouet de linge qu'on fait plonger pendant quelque temps dans de l'eau bouillante, en le soumettant à une pression convenable; le résidu contenu dans le nouet est formé principalement de benzine pentachlorée qu'on purifie par cristallisation dans la benzine ou dans l'alcool, en mettant à part ce qui cristallise en premier lieu, la benzine pentachlorée étant plus soluble que les benzines tétrachlorée et hexachlorée.

2. *Isomère de la mononitrochlorobenzine* $C^6H^4Cl(AzO^2)$. M. Riche a obtenu, à l'aide du chlorure de phényle, une benzine chloronitrée, fusible à 78°; M. Griess, en partant du diazonitrobenzol, en a obtenu une autre fusible à 46° (2). Enfin M. Socoloff (3) a obtenu une benzine chloronitrée liquide en faisant agir l'acide nitrique fumant sur la chlorobenzine, se solidifiant à — 5° et bouillant à 232°, et une autre, solide à — 15° et bouillant à 245°, en partant de la nitrobenzine. Les produits liquides se forment en même temps que la benzine chloronitrée solide. L'auteur a de même obtenu un produit solide et un liquide en faisant agir l'acide nitrique faible sur la chlorobenzine, ceux-ci ayant été séparés par expression, le produit liquide fut soumis à la distillation; il passait à 240°. Pour s'assurer que le produit était exempt de chlorobenzine, l'auteur l'a traité par le zinc et l'acide chlorhydrique qui l'a transformé entièrement en chloraniline; traité par l'acide azotique fumant, il ne s'est pas modifié. Enfin son analyse a conduit à la formule

$$C^6H^4(AzO^2)Cl.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 225. — *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 364 (1868), n° 6.

(2) Et non à 146° comme l'indique l'auteur.

(3) *Bulletin de la Société Chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 499 (1867).

3. *Nitrodichlorobenzine et dichloraniline.* La nitrodichlorobenzine

$$C^6H^3Cl^2,AzO^2$$

se forme par l'action de l'acide azotique fumant sur la dichlorobenzine; elle cristallise dans l'alcool en tables minces, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine, fusibles à 55°, distillant sans décomposition. Ce produit est également accompagné d'un produit liquide.

La *dichloraniline* résulte de la réduction du composé précédent; elle cristallise en petits prismes assez solubles dans l'eau, fusibles à 50° et bouillant à 250°; son odeur rappelle celle de la trichloraniline. Elle forme des sels cristallisables. Arrosés d'acide sulfurique et d'acide azotique, ces cristaux se colorent en rouge, et cette coloration devient jaune par l'addition d'eau.

Le *chlorhydrate de dichoraniline* cristallise en aiguilles; le *sulfate*, qui s'obtient avec l'acide sulfurique concentré, cristallise en lamelles brillantes, ainsi que l'*azotate*; ce dernier sel se colore peu à peu en rouge.

4. *Acide dichlorophénylsulfureux* (*sulfodichlorbenzolsaiire*)

$$C^6H^3Cl^2SO^2,OH + 2H^2O.$$

L'acide sulfurique fumant est sans action, à la température ordinaire, sur le dichlorobenzol, ce qui permet de séparer ce produit de la benzine monochlorée; mais à chaud la dissolution est complète, et l'acide sulfoconjugué cristallise par le refroidissement. On peut aussi diriger des vapeurs d'anhydride sulfurique sur de la dichlorobenzine; on reprend par l'eau qui laisse un corps insoluble, probablement la dichlorosulfobenzide, et on fait cristalliser.

L'acide pur s'obtient en décomposant son sel de plomb par H^2S, il cristallise en prismes rhomboïdaux incolores, fusibles au-dessus de 100°, solubles dans l'eau, peu solubles dans les liqueurs alcooliques ou éthérées.

Ses sels sont peu solubles, cristallisent facilement et supportent une température de 200° sans se décomposer; ils sont presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de potassium* $C^6H^3Cl^2SO^2,KO + H^2O$ cristallise en petits prismes ou en tables; le sel anhydre reprend son eau à l'air.

Les *sels de sodium et d'ammonium* ont une composition analogue: le premier cristallise en tables hexagonales très-brillantes; le second, en aiguilles assez solubles dans l'eau, ce qui le distingue du même sel monochloré.

Le *sel de barium* $(C^6H^3Cl^2SO^2,O)^2Ba$ cristallise en lamelles; le *sel de magnésium* $(C^6H^3Cl^2,SO^2O)^2Mg + 6H^2O$, en aiguilles incolores feutrées; le *sel de plomb* $(C^6H^3Cl^2,SO^2O)^2Pb + 3H^2O$, en aiguilles réunies en faisceaux, quelquefois en cristaux volumineux qui deviennent mats à l'air en perdant de l'eau. Enfin, le *sel d'argent* $C^6H^3Cl^2SO^2OAg$ cristallise en aiguilles grises, d'un éclat nacré, fusibles et laissant par la calcination un résidu d'argent et de charbon.

5. *Tétrachloronitrobenzine* $C^6HCl^4(AzO^2)$. La benzine tétrachlorée ne se nitrifie que difficilement par l'action prolongée d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants. Le dérivé nitré cristallise facilement dans l'alcool bouillant en aiguilles fusibles à 75-78° et se concrétant à 62°; il distille vers 300°, est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les autres véhicules.

6. *Tétrachloraniline* C^6HCl^4,AzH^2. Ce corps se forme par la réduction du composé précédent; il se présente en un assemblage de fines aiguilles très légères, se colorant peu à peu en rouge à l'air. Il fond à 90°, est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans la benzine. Les acides minéraux dissolvent le tétrachloraniline, mais celle-ci se sépare de nouveau par l'addition d'eau. Elle n'a presque pas d'odeur, ce qui la distingue de la trichloraniline. Lorsqu'on l'arrose d'acide sulfurique et d'une goutte d'acide azotique, il se produit une coloration vert clair qui passe au jaune par l'addition d'eau.

Sur le chloranile, par M. J. STENHOUSE (1).

Pour préparer le chloranile par la méthode de M. Hoffmann, les meilleures proportions sont, d'après M. Stenhouse, les suivantes : Dans 70 parties d'eau bouillante, on dissout 3 parties de chlorate de potasse et l'on ajoute une partie de phénol. Le tout est versé dans un vase d'une capacité double, on l'additionne alors de 14 parties d'acide chlorhydrique et l'on agite vivement. Au bout de quelques minutes, la liqueur s'échauffe, se trouble, il se dégage du chlore, ainsi qu'une odeur désagréable et persistante. Une effervescence violente accompagne la réaction, et bientôt les aiguilles de chloranile se déposent.

Le chloranile ainsi obtenu n'est jamais pur; sa proportion ne s'élève pas au delà de 40 p. % du phénol employé et il se trouve mélangé de trichloroquinone et d'une huile rouge.

Cependant M. Stenhouse est parvenu, à l'aide du chlorure d'iode, à

(1) *Journal of the Chemical Society*, avril 1868, p. 141.

transformer ces produits accessoires en chloranile, de manière à obtenir un rendement qui s'élève jusqu'à 125 p. % du phénol employé. Le procédé consiste à placer le produit brut précédent filtré et exprimé dans une fiole où on l'additionne d'un poids d'eau égal au sien, et de la moitié de son poids d'iode. La fiole étant ensuite chauffée dans un bain de paraffine, on y fait passer un courant rapide de chlore. Après 10 ou 12 heures d'action, lorsque l'absorption du gaz se ralentit, on chasse le chlorure d'iode en excès par la distillation et l'on trouve une masse de chloranile aisément cristallisable et entièrement débarrassé de produits huileux.

Deux ou trois cristallisations dans la benzine rendent parfaitement pur le chloranile ainsi obtenu, il répond à la formule $C^6Cl^4O^2$.

Le procédé consistant à préparer simultanément la chloropicrine et le chloranile par l'action du chlorate de potasse sur l'acide picrique ne donne, d'après M. Stenhouse, aucun bon résultat.

L'acide sulfureux, en réagissant sur une solution bouillante de chloranile, fournit, d'après M. Staedeler, le chlorhydranile $C^6Cl^4H^2O^2$; mais, d'après M. Stenhouse, le rendement qui devrait s'élever à 101 ne dépasse jamais 70. On réussit beaucoup mieux la préparation de ce corps en faisant digérer du chloranile pur, en poudre, avec de l'acide iodhydrique de concentration moyenne et une proportion de phosphore ordinaire s'élevant au dixième du poids du chloranile; au bout de 30 ou 40 minutes, l'action est complète. Le chlorhydranile ainsi obtenu est presque insoluble dans le sulfure et dans le tétrachlorure de carbone, ainsi que dans la benzine, mais il est très-soluble dans l'éther. Chauffé avec l'acide nitrique, il retourne à l'état de chloranile.

Le produit qui, dans l'expérience de M. Staedeler, accompagne le chlorhydranile est un acide que l'on extrait de la solution où il a pris naissance, par l'action successive du carbonate de plomb et de l'hydrogène sulfuré. Cet acide n'a pu être obtenu à l'état de pureté, mais lorsqu'on le soumet, impur, à l'action de la chaleur, il fournit à 120-130° une matière volatile en aiguilles assez solubles dans l'eau, l'alcool, le sulfure et le chlorure de carbone, mais surtout très-soluble dans l'éther. Cette matière n'est autre que la trichlorhydroquinone de M. Staedeler $C^6Cl^3H^3O^2$. Traitées par l'acide nitrique, ces aiguilles sont attaquées; il se dégage de la chloropicrine, et l'on voit se déposer des cristaux jaunes de trichloroquinone pure $C^6Cl^3HO^2$; l'analyse de ce corps n'avait point encore été faite, faute de procédés permettant de l'obtenir à l'état de pureté.

Chauffée, en vase clos, avec du brome, la trichloroquinone se trans-

forme en trichlorobromoquinone $C^6Cl^3BrO^2$, solubles dans l'alcool chaud et cristallisant en écailles jaunes.

Mise en digestion avec l'acide iodhydrique et le phosphore, elle se transforme en trichlorobromhydroquinone $C^6Cl^3BrO^2H^2$.

De l'action de l'acide nitrique sur l'acide picramique, par M. John STENHOUSE (1).

Dans le Mémoire qu'il a publié sur la découverte de l'acide picramique, M. Aimé Girard a indiqué la transformation de cet acide en acide picrique par l'action de l'acide azotique. Depuis, M. Pugh a confirmé ce fait, tandis que MM. Wœhler et Carey Lea en ont nié l'exactitude. Pour élucider ce point, M. John Stenhouse a récemment repris l'étude de l'action de l'acide azotique sur l'acide picramique, et il est arrivé à cette conclusion que l'acide nitrique transforme l'acide picramique en deux produits : l'acide picrique et le diazodinitrophénol découvert par M. Griess. Les proportions de ces deux corps sont d'ailleurs très-variables; suivant la température, suivant la force de l'acide, c'est tantôt l'acide picrique, tantôt le diazonitrophénol qui prédomine. Cette circonstance explique les résultats discordants obtenus par les expérimentateurs qui ont précédé M. Stenhouse.

Sur quelques dérivés du chloranile, par M. KOCH (2).

On prépare le chloranile en ajoutant de petits morceaux de chlorate de potasse fondu, aussi longtemps qu'il se fait un dépôt, à un mélange d'acide oxyphénylsulfurique et d'acide chlorhydrique ordinaire; on chauffe vers la fin et on lave avec de l'eau et de l'alcool.

Pour préparer le choranilate de potasse, on ajoute du chloranile humecté d'alcool à une lessive de potasse étendue d'eau, et on chauffe à 40°. Lorsque la potasse est saturée de chloranile, on filtre à chaud et on réduit le liquide à moitié par l'évaporation. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte de la potasse jusqu'à ce qu'un échantillon fournisse des cristaux de chloranilate de potasse. Après six heures, la plus grande partie du chloranilate de potasse s'est séparée, et les eaux mères sont évaporées pendant qu'on y fait passer de l'acide carbonique.

Acide hydrochloranilique $\text{-}\!\!G^6Cl^2H^4\!\!\text{-}\!O^4$. Cet acide se produit lorsqu'on

(1) *Journal of the Chemical Society*, avril 1868, p. 150.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 202 (1868), et *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 1867, p. 533.

ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à une solution concentrée d'acide chloranilique ou de son sel de potassium chauffée et légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique; on ne laisse pas le liquide devenir alcalin; après que la solution s'est décolorée et refroidie, il se dépose des cristaux d'acide hydrochloranilique. On lave rapidement avec de l'eau froide, et on dessèche sur l'acide sulfurique. Par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient plus facilement cet acide. Si le dégagement d'hydrogène n'est pas assez abondant, il se forme une liqueur vert-foncé, qui, étendue d'eau, abandonne une matière colorante verte. L'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré et la matière colorante par l'alun. Celle-ci est fixé par la fibre végétale et devient rouge à l'air.

On obtient encore le même acide lorsqu'on chauffe l'acide chloranilique en tube scellé avec l'acide sulfureux pendant quelques heures à 100°, qu'on refroidit à 30°, et qu'on fait cristalliser à l'abri de l'air.

L'air humide et d'autres oxydants transforment l'acide hydrochloranilique en acide chloranilique. Il est détruit par l'acide sulfurique concentré et coloré par le perchlorure de fer comme l'acide chloranilique. Il forme avec la potasse et la soude des dissolutions qui se colorent au bout de quelque temps; le chlorure de baryum et l'ammoniaque, le sulfate de cuivre et l'acétate de plomb en solution aqueuse donnent des précipités brunissant rapidement. L'azotate d'argent est immédiatement réduit.

Chlorure d'acide hydrochloranilique, $\text{G}^6H^2Cl^4O^2$. — Le mélange d'un équivalent d'acide chloranilique sec et de deux équivalents de perchlorure de phosphore s'échauffe, et il se dégage de l'oxychlorure de phosphore en même temps que la masse s'épaissit. Lorsqu'on la chauffe ensuite, elle se solidifie et il se dégage encore de l'oxychlorure de phosphore; elle se charbonne partiellement et il se sublime des aiguilles cristallines qu'on purifie par une cristallisation dans l'eau.

Ce chlorure est isomérique avec l'hydrochloranile. Sa solution aqueuse ou alcoolique se décompose lentement en produisant de l'acide chloranilique. Il est soluble dans la potasse et dans la soude; le carbonate de soude ainsi que l'eau de baryte le décomposent.

Le chlore décompose l'acide hydrochloranilique avec dégagement d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe, il se produit une masse poisseuse, dont la solution aqueuse fournit avec l'azotate d'argent un précipité floconneux devenant cristallin. La formule est $\text{G}^{12}Cl^4Ag^2\text{O}^4$. Chauffé fortement, il déflagre; à 220°, il se change en une poudre noire.

Le brome forme avec l'acide hydrochloranilique une huile qui, lavée avec de l'eau, puis reprise par l'éther, fournit des cristaux dont la composition est $C^6Cl^2Br^2H^4O^5$; les eaux de lavages renferment de l'acide oxalique.

Le perchlorure de phosphore agit à chaud sur le chloranilate de potassium; il se produit du chloranile en vertu de l'équation suivante :

$$C^{12}Cl^2O^4K^2 + 2PCl^5 = 2KCl + 2PCl^3O + C^{12}Cl^4O^2.$$

Le chloranile réagit sur le cyanure de potassium additionné d'alcool, mais on ne peut obtenir de composé cristallisé. La solution obtenue, traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, ne donne que des composés déliquescents.

L'hydrochloranile fournit avec l'hydrate de potasse un sel cristallin qui, traité par l'acide chlorhydrique, régénère l'hydrochloranile; à l'air, ce sel s'oxyde en se transformant en chloranilate de potasse.

Sur l'acide benzoylparaphénylsulfurique, par MM. A. ENGELHARDT et P. LATSCHINOW (1).

Cet acide prend naissance par l'action de l'anhydride sulfurique sur le benzoate de phényle C^6H^5O, C^7H^5O. Un examen attentif fit voir aux auteurs que cet acide est un dérivé benzoïque de l'acide paraphénylsulfurique et qu'il se forme par l'action du *chlorure de benzoyle* sur le *paraphényle-sulfate de potassium.*

L'action de l'anhydride sulfurique sur le benzoate de phényle varie avec les proportions et avec la température. Si l'on refroidit avec de la glace, il se forme immédiatement de l'*acide benzoyle-paraphényle-sulfurique* :

$$C^6H^5O, C^7H^5O + SO^3 = C^6H^4(HSO^3)O(C^7H^5O).$$

Comme il se forme une masse résineuse qui entoure l'éther et qui arrête l'action de SO^3, on interrompt l'opération avant d'avoir ajouté la quantité théorique d'anhydride. Dans d'autres cas, on n'obtient que très-peu de cet acide et il s'en forme un autre que les auteurs n'ont pas encore examiné; d'après son sel de baryte, il renferme

$$C^6H^2(HSO^3)^3O(C^7H^5O);$$

peut-être aussi est-ce de l'*acide benzoyle-sulphophényle-disulfonique* :

$$C^6H^3(HSO^3)^2O[C^7H^4(HSO^3)O].$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 75.

Si l'on ne refroidit pas le benzoate de phényle et si l'on fait agir un excès d'anhydride, il s'établit une vive réaction et, en reprenant par de l'eau, on dissout de l'*acide benzosulfurique* et de l'*acide phényle-disulfonique* :

$$G^6H^5O,G^7H^5O + 3SO^3 = G^6H^4(HSO^3)^2O + G^7H^4(SO^3)O.$$

Acide phényle-disulfonique. Anhydride benzosulfurique.

La séparation de l'acide benzoyle-paraphénylsulfurique de ces différents acides qui se forment toujours en plus ou moins grande quantité s'opère facilement par son sel barytique qui est presque insoluble dans l'eau froide, tandis que les sels barytiques des autres acides sont très-solubles. Pour le préparer par le chlorure de benzoyle et l'acide paraphénylsulfurique, on ajoute deux molécules de chlorure à un mélange de 1 molécule de phénol et de 1 molécule d'acide sulfurique ne se troublant pas par l'eau. Le mélange s'échauffe, dégage de l'acide chlorhydrique et finit par se concentrer en une masse solide; on achève l'opération en chauffant un peu au bain-marie, puis on épuise la masse par l'eau froide :

$$G^6H^5O,H + H^2SO^4 = G^6H^4(SO^3H)OH + H^2O.$$
$$G^6H^4(HSO^3)OH + H^2O + 2G^7H^5OCl = 2HCl + G^7H^6O^2 + G^6H^4(HSO^3)O(G^7H^5O).$$

De l'acide benzoïque, du benzoate de phényle et une huile indifférente restent indissous. Cette huile est due à la présence d'*acide métaphénylsulfurique* sur lequel le chlorure de benzoyle agit tout différemment, et il ne se forme pas d'*acide benzoyle-métaphénylsulfurique.* Le chlorure de benzoïle agit également d'une manière différente sur le méta- et le paraphénylsulfate de potassium. Ce dernier ne donne que de l'acide benzoyle-paraphénylsulfurique $G^6H^4(HSO^3)O(G^7H^5O)$; tandis qu'avec le métaphénylsulfate on n'obtient qu'un composé neutre

$$G^6H^5O,G^7H^5O,SO^3.$$

L'*acide benzoylparaphénylsulfurique* se prépare le plus facilement en faisant agir à 140-150° du chlorure de benzoyle en excès sur le paraphénylsulfate de potassium. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'excès de chlorure et il reste une masse blanche qu'on lave à l'éther et qu'on fait cristalliser ensuite dans l'eau bouillante : on obtient ainsi des aiguilles peu solubles de benzoylparaphénylsulfate de potassium. La solution aqueuse de ce sel est précipitée par les sels de calcium, de baryum, de magnésium, de zinc, de cuivre, de plomb, d'argent, etc.

Sel de potassium $G^6H^4(KSO^3)O(G^7H^5O)$ se sépare de l'eau bouillante

en longues aiguilles et, dans l'alcool, en aiguilles aplaties et brillantes. L'acide chlorhydrique chaud le décompose en en séparant de l'acide benzoïque. La potasse le dédouble d'une manière analogue.

Sel de baryum $\mathrm{C^6H^4(BaSO^3)O(C^7H^5O)}$ est peu soluble dans l'eau bouillante; il s'en sépare en fines aiguilles; il en est de même du *sel de calcium*.

Le *sel de plomb* cristallise en faisceaux d'aiguilles renfermant $\mathrm{H^2O}$; le *sel de magnésium* en lamelles brillantes.

Le *sel de cuivre* forme des lamelles bleues brillantes devenant incolores en perdant les trois molécules d'eau qu'elles renferment.

Le *sel d'argent* $\mathrm{C^6H^4(AgSO^3)O(C^7H^5O)}$ est soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en lamelles.

Le *métaphénylsulfate de potassium*, traité par le chlorure de benzoyle à 150°, reste liquide; le mélange, pâteux après refroidissement, renferme une combinaison neutre qu'on retire en lavant le produit à l'eau pour décomposer l'excès de chlorure, puis à la potasse pour dissoudre l'acide benzoïque formé, et en agitant ensuite le liquide avec de l'éther. Celui-ci étant évaporé, laisse une huile rougeâtre insoluble dans l'eau et dans la potasse; la potasse alcoolique la dédouble en benzoate et en sel potassique d'un acide sulfoconjugué. Les auteurs n'ont pas analysé cette huile.

L'isomérie entre les acides para- et métaphénylsulfuriques est analogue à celle qui existe entre les acides iséthionique et éthyle-sulfurique; on peut représenter le premier par la formule :

$$\mathrm{C^6H^4(HSO^3)HO},$$

et le second par :

$$\mathrm{C^6H^5O(HSO^3)},$$

c'est pourquoi ce dernier ne peut pas contenir d'acide benzophénylsulfurique.

L'anhydride sulfurique, en agissant sur les benzoates d'éthyle et d'amyle, attaque également le radical alcoolique. Avec la benzamide, il produit de l'*acide benzoyl-anilsulfurique* dont le sel barytique est peu soluble et cristallisable en fines aiguilles groupées en étoiles, renfermant :

$$\mathrm{C^6H^4(BaSO^3)AzH^4(C^7H^5O) + 2H^2O}.$$

Action du chlorure de benzoyle sur les iséthionates et les éthylsulfates. — Acide benzoylisétbionique, par MM. A. ENGELHARDT et P. LATSCHINOFF (1).

Le chlorure de benzoyle agit différemment sur l'acide iséthionique,

$$C^2H^4(HSO^3)O(H),$$

qui renferme encore l'hydrogène typique de l'alcool, et sur son isomère l'acide sulfovinique $C^2H^5O(HSO^3)$. Les auteurs ont obtenu l'acide *benzoylisétbionique* comme ils ont obtenu précédemment (voir p. 272) l'acide benzoylparaphényle-sulfurique; l'action a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Iséthionate.}}{C^2H^4(MSO^3)O(H)} + C^7H^5OCl = \underset{\text{Benzoylisétbionate.}}{C^2H^4(MSO^3)O(C^7H^5O)} + HCl.$$

Avec les sulfovinates, l'action est toute différente, et il se forme du chlorure d'éthyle.

Lorsqu'on chauffe de l'iséthionate de potassium avec du chlorure de benzoïle en excès, à 150° pendant plusieurs heures, on obtient presque la quantité théorique de benzoylisétbionate de potassium presque pur, qu'on lave à l'éther dans lequel il est insoluble et qu'on fait cristalliser dans l'eau et dans l'alcool; l'eau bouillante le dissout très-facilement et l'abandonne par le refroidissement en larges tables transparentes.

L'acide chlorhydrique décompose ce sel en mettant de l'acide benzoïque en liberté.

Le sel de baryum

$$C^2H^4(BaSO^3)O(C^7H^5O) + 1/2H^2O$$

forme une masse cristalline obtenue par double décomposition avec le chlorure de baryum et le sel de potassium en solution concentrée ou bien par l'action du chlorure de benzoyle sur l'iséthionate de baryum. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à l'ébullition; l'alcool bouillant en dissout aussi plus que l'alcool froid. Calciné, il laisse un résidu de sulfate barytique presque pur.

Les sels de plomb et d'argent ne donnent pas de précipités avec le sel potassique.

L'action du chlorure de benzoïle sur le sulfovinate de potassium

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 235.

est, comme on l'a vu, toute différente ; cette réaction qui n'a lieu qu'à 135°, se produit suivant l'équation :

$$2C^2H^5O(KSO^3) + C^7H^5OCl = C^2H^5Cl + C^2H^5O(C^7H^5O) + K^2S^2O^7.$$

Sur l'acide benzoyl-sulfanilidique, par MM. A. ENGELHARDT et P. LATSCHINOFF (1).

Les auteurs ont obtenu cet acide par l'action de l'anhydride sulfurique sur la benzanilide :

$$C^6H^6(C^7H^5O)Az + SO^3 = C^6H^5(HSO^3)(C^7H^5O)Az,$$

et par l'action du chlorure de benzoïle sur l'acide sulfanilidique ou ses sels :

$$C^6H^6(HSO^3)Az + C^7H^5OCl = C^6H^5(HSO^3)(C^7H^5O)Az + HCl.$$

Dans le premier cas, on obtient une masse visqueuse brune qu'on reprend par l'eau chaude et qu'on sature par du carbonate de baryte ; par le refroidissement, le sel barytique se dépose en aiguilles aplaties très-peu solubles à froid, et la liqueur filtrée renferme d'autres sels barytiques solubles, dont les acides ne sont pas encore étudiés par les auteurs.

La seconde réaction donne de meilleurs résultats. En chauffant pendant plusieurs heures du sulfanilidate de potassium avec un excès de chlorure de benzoïle, on obtient presque la quantité théorique d'acide benzoylsulfanilidique, on traite le produit par l'éther dans lequel le nouveau sel est insoluble et l'on fait cristalliser celui-ci dans l'eau bouillante. Ce sel n'est pas très-soluble à froid. Les autres benzoylsulfanilidates, de calcium, baryum, magnésium, cuivre, argent, plomb, s'obtiennent par double décomposition et peuvent également être obtenus cristallisés dans l'eau bouillante. Le sel de baryum est presque insoluble à froid.

L'acide libre n'a pas pu être obtenu assez pur pour l'analyse, parce qu'il se dédouble facilement :

$$C^6H^5(HSO^3)(C^7H^5O)Az + H^2O = C^6H^6(HSO^3)Az + C^7H^6O^2.$$

Cet acide est soluble dans l'eau et cristallise par évaporation en fines aiguilles, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Lorsqu'on veut le préparer directement par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acide sulfanilidique à 170°, on observe une réaction beaucoup moins

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 266.

nette qu'avec le sel de potassium et l'on n'en obtient que les 2/3 environ de la quantité théorique.

Le *benzoylsulfanilidate de potassium* renferme :

$$C^6H^5(KSO^3)(C^7H^5O)Az + 1\,{}^1/_2H^2O\,;$$

ses propriétés ont été mentionnées plus haut ; les auteurs ont en outre analysé les sels de calcium, de baryum, de cuivre, de plomb et d'argent ; tous ces sels, solubles dans l'eau bouillante, sont très-peu solubles à froid, notamment le sel barytique, aussi s'obtiennent-ils facilement cristallisés.

Les *sels de calcium* et *d'argent* sont anhydres ; ceux de *baryum*, de *plomb* ($Ba = 68{,}5$, $Pb = 103{,}5$) renferment $2H^2O$; celui de *cuivre* ($Cu = 31{,}75$) renferme $3H^2O$.

Les auteurs n'ont pas réussi à introduire un deuxième groupe benzoyle dans l'acide benzoylsulfanilidique ; ils en concluent que l'acide sulfanilidique ne renferme qu'un seul atome d'hydrogène remplaçable par un groupe organique et qu'il peut être comparé à l'acide éthylsulfurique et non à l'acide iséthionique, c'est-à-dire que sa formule doit être représentée par $C^6H^5(HSO^3)(H)Az$ et non par

$$C^6H^4(HSO^3)(H^2)Az.$$

Les auteurs se réservent de faire de nouvelles expériences pour confirmer cette vue théorique.

Sur les acides phénoldisulfurique et iséthiosulfurique, par MM. A. ENGELHARD et P. LATSCHINOFF (1).

Comme les acides phénoldisulfonique et iséthionique (acide oxéthylène-disulfonique) ont une constitution analogue aux acides phénolsulfurique et iséthionique, il était probable qu'on pourrait y remplacer, comme dans ceux-ci, de l'hydrogène par du benzoyle, d'autant plus que M. Staedeler a obtenu récemment un phénoldisulfate tribarytique.

L'acide phénoldisulfurique fut préparé par la méthode de M. Kekulé, en chauffant au bain-marie 100 grammes de phénol avec 400 grammes d'un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant et saturant par du carbonate de baryte. Le sel barytique cristallisé renferme :

$$C^6H^3(BaSO^3)^2OH + 4H^2O\,;$$

il perd la majeure partie de son eau à 160°, le reste ne se dégage qu'à

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 270.

225°; les auteurs pensent que leur sel était identique avec l'oxyphénylènedisulfonate de M. Weinhold (1) et avec le phénéthyldisulfonate barytique de M. Staedeler; en effet ils ont obtenu en outre le sel tribarytique de M. Staedeler.

Le sel barytique obtenu au contraire par les auteurs en saturant l'acide obtenu par l'action de SO^3 sur le benzoate de phényle est identique avec le phényldisulfate de M. Kekulé. Ce sel fut transformé en sel de potassium, et celui-ci fut traité à 170° par le chlorure de benzoyle, mais il n'y eut pas d'action; en mettant un excès de potasse avec ce sel, dans le but de mettre un sel tripotassique en présence du chlorure de benzyle, il y eut bien une action à 150°, mais il ne se forma pas de dérivé benzoïlique.

Les auteurs poursuivent leurs recherches avec d'autres chlorures d'acide; le perchlorure de phosphore leur a donné des résultats qui leur permettent d'espérer de pouvoir déterminer à quelle cause est due la différence d'action du chlorure de benzoyle sur les acides phénylsulfurique et phényldisulfurique.

De même, l'iséthiosulfate de potasse (oxéthylène-disulfonate) préparé d'après le procédé de M. Meves (2), traité par le chlorure de benzoyle, n'a pas été attaqué.

Sur la transformation de l'acide benzoyque en acide anthranilique, par MM. HUBNER et A. PETERMANN (3).

Les auteurs se sont assurés que par l'action du brome sur l'acide benzoïque il se forme uniquement de l'acide bromobenzoïque fusible à 153°. On sépare l'acide monobromobenzoïque de l'acide benzoïque non attaqué en distillant jusqu'à ce que le thermomètre marque 280°.

L'acide bromobenzoïque a été nitré et l'acide obtenu transformé en sel de soude. Celui-ci ayant été décomposé par l'acide chlorhydrique a fourni un acide fusible de 139 à 140° qui a été amidé au moyen de l'étain et l'acide chlorhydrique. Après le refroidissement de la solution il a cristallisé de l'acide β-bromamidobenzoïque fusible à 208° (et non de 202 à 204°). On a précipité dans l'eau mère l'étain par le carbonate de soude. Le sel de soude acidulé a été précipité ensuite par l'acétate de cuivre. Le sel ainsi obtenu a été agité pendant quelque temps avec

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 142 (1868).
(2) *Ibid.*, t. IX, p. 472.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 205.

de l'amalgame de sodium. Ensuite on a acidulé le liquide et on a précipité par l'acétate de cuivre, on a décomposé le sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré, on a neutralisé l'acide par l'acide sulfurique et on a purifié le sulfate par la cristallisation. Pour obtenir l'acide, on a décomposé le sulfate par le carbonate de baryte ; le sel de baryte à son tour a été transformé en sel de cuivre et ce dernier a été décomposé par l'hydrogène sulfuré.

On a ainsi obtenu un corps possédant la composition et les propriétés de *l'acide anthranilique*. Il fond à 144°.

Sur la production artificielle de la coumarine et de ses homologues, par M. H PERKIN (1).

L'auteur a annoncé précédemment (2) qu'il n'avait pas réussi à obtenir l'acétosalicyle; espérant un meilleur résultat, il a fait agir l'anhydride acétique sur du salicylure de sodium; celui-ci se dissout rapidement, avec élévation de température. Si après quelque temps d'ébullition, on agite le produit avec de l'eau, il se sépare une huile qui donne à la distillation de l'acide acétique, de l'hydrure de salicyle, puis quand la température a atteint 290°, un produit qui se concrète dans le récipient. Ce produit, cristallisé dans l'alcool, renferme $C^9H^6O^2$, par conséquent H^2O de moins que l'acétosalicyle; il est identique avec la coumarine naturelle. D'après l'auteur, la coumarine fond à 67-67°,5 et bout à 290,5-291°; elle se dissout facilement dans la potasse bouillante, très-difficilement à froid. L'acide coumarique fond à 207-208°.

Butyrylcoumarine $C^{11}H^{10}O^2$. Elle s'obtient par l'action de l'anhydride butyrique sur le salicylure de sodium, fond à 70-71° et se concrète en beaux cristaux; elle bout à 296-297°, est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool d'où elle cristallise en prismes volumineux; elle est également soluble dans l'éther; son odeur est celle de la coumarine et du miel frais. La potasse ne le dissout qu'à l'ébullition. Si l'on concentre cette solution, il s'en sépare une huile qui se concrète par le refroidissement en une masse visqueuse qui est une combinaison potassique déliquescente; celle-ci met de la butyrylcoumarine en liberté par l'action d'un acide. Ce même sel se transforme par la chaleur en sel potassique d'un nouvel acide, probablement un

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. VI, p. 53. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 260.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 95 (1867), et t. IX, p. 65 (1868).

homologue de l'acide coumarique. Traitée par la potasse en fusion, la butyrylcoumarine donne de l'acide salicylique, du phénol et sans doute de l'acide butyrique. Le brome le liquéfie et l'on obtient alors à la distillation une masse résineuse soluble dans la potasse; la coumarine se comporte d'une manière analogue.

Valérylcoumarine $C^{12}H^{12}O^{2}$. L'anhydride valérique n'agit qu'à l'ébullition sur le salicylure de sodium. Le produit, traité par l'eau et soumis à la distillation, ne fournit pas de produit solide à 290°; il faut le dissoudre dans de la potasse concentrée et bouillante, étendre d'eau et agiter avec de l'éther pour enlever des produits huileux; enfin, la solution aqueuse limpide, traitée par l'acide chlorhydrique, donne la valérylcoumarine qu'on purifie par dissolution dans l'éther et lavage au carbonate de soude. Par l'évaporation de la solution éthérée, la valérylcoumarine reste à l'état d'une huile qui se concrète et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. La valérylcoumarine fond à 54° et bout à 210°; elle est insoluble dans l'eau froide, soluble à l'ébullition; elle cristallise dans l'alcool en longs prismes hexagonaux. La potasse exerce sur elle la même action que sur la butyrylcoumarine.

La formation de la coumarine et de ses homologues a lieu suivant les équations :

$$\underset{\text{Salicylure de sodium.}}{\begin{matrix} CO \\ \left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ Na \end{matrix}\right\} O \end{matrix}} + \left.\begin{matrix} Ac \\ Ac \end{matrix}\right\} O = \underset{\text{Hydrure d'acétosalicyle.}}{\begin{matrix} CO,H \\ \left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ Ac \end{matrix}\right\} O \end{matrix}} + \left.\begin{matrix} Na \\ Ac \end{matrix}\right\} O$$

$$\text{et} \quad \underset{\text{Hydrure d'acétosalicyle.}}{\left.\begin{pmatrix} CO,H \\ C^6H^4 \\ CO \\ CH^3 \end{pmatrix}\right\} O} - H^2O = \underset{\text{Coumarine.}}{\left.\begin{pmatrix} CO \\ C^6H^3 \\ CO \\ CH^3 \end{pmatrix}\right\}}.$$

En opérant avec certaines précautions, on peut isoler l'hydrure d'acétosalicyle.

L'auteur admet dans la coumarine l'existence d'un radical homologue du cinnamyle CO,C^6H^3 qu'il nomme *diptyle*.

Sur quelques nouveaux produits benzyliques dérivés des séries salicyliques, par M. W. H. PERKIN (1).

En chauffant en vase clos à 120-140° un mélange en proportions équivalentes d'hydrure de sodium-salicyle (salicylite de sodium) et de

(1) *Journal of the Chemical Society*, avril 1868, p. 122.

chlorure de benzyle dissous dans un excès d'alcol, on obtient du chlorure de sodium insoluble dans ce milieu et un corps huileux, épais, que l'on sépare de l'alcool, en évaporant celui-ci.

Cette substance est volatile, mais elle distille presque tout entière au-dessus du point d'ébullition du mercure. Purifiée, après distillation, par son contact avec la potasse, puis agitée avec un excès de bisulfite de soude, elle se combine peu à peu à ce corps La combinaison, détruite ensuite par l'action du carbonate de soude, fournit le produit huileux à l'état de pureté.

L'analyse lui attribue $C^{14}H^{12}O^{2}$; la composition est donc celle de la benzoïne, mais il n'est qu'un isomère de celle-ci. L'auteur le considère comme l'hydrure de benzyle-salicyle, formé d'après la réaction

$$\left(\begin{matrix} CO,H \\ \left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ Na \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + C^7H^7Cl = \left(\begin{matrix} CO,H \\ \left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + NaCl.$$

Hydrure de sodium-salicyle. — Hydrure de benzyle-salicyle.

L'hydrure de benzyle-salicyle reste longtemps liquide à la température ordinaire, mais il se solidifie peu à peu par l'agitation. Il fond à 46°, la benzoïne à 120°; traité par l'acide sulfurique concentré, il donne une solution jaune; la benzoïne, dans les mêmes conditions, donne une solution écarlate, etc.

Ce corps est soluble dans l'éther, dans la benzine, etc., légèrement soluble dans l'eau chaude; son odeur est légèrement aromatique. Il est attaquable par le brome et par l'acide nitrique; la propriété qu'il possède de se combiner avec le bisulfite de soude lui assigne nettement, d'ailleurs, le caractère d'une aldébyde.

Le chlorure de benzyle attaque de même le gaulthérate de sodium. A 100°, dans un tube fermé, la réaction est complète au bout de 4 ou 5 heures. Après séparation du chlorure de sodium et de l'alcool employé comme dissolvant, on obtient une huile visqueuse, volatile au-dessus de 320° et qui doit être considérée comme le benzyl-salicylate de méthyle. Traité par la potasse ce corps fournit un benzyl-salicylate alcalin soluble dans l'eau, qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide benzyl-salicylique $C^{14}H^{12}O^{3}$. La réaction première d'où dérive ce corps doit s'écrire ainsi :

$$\left(\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Me \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} C^6H^2 \\ Na \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + C^7H^7Cl = \left(\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Me \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + NaCl.$$

Gaulthérate de sodium. — Benzyl-salicylate de méthyle.

L'acide benzyl-salicylique fond à 75° : après refroidissement, il reste longtemps liquide, mais, par l'agitation, il finit par se prendre en une masse informe qu'on peut recristalliser dans l'alcool. Il est isomère avec l'acide benzylique, dont il diffère par les réactions colorées.

Sur l'hydrure d'acéto-salicyle, par M. PERKIN (1).

M. Perkin a précédemment émis l'hypothèse que la formation de la coumarine par l'action de l'hydrure de sodium-salicyle sur l'anhydride acétique est la conséquence de deux réactions distinctes et successives dont la première a pour effet de remplacer, dans l'hydrure de salicyle, un équivalent d'hydrogène par l'acétyle, dont la seconde aboutit à la déshydratation du dérivé acétylique ainsi formé. Le présent travail a pour but d'établir l'exactitude de cette hypothèse.

Si l'on met en suspension dans l'éther de l'hydrure anhydre de sodium-salicyle, et si l'on ajoute au mélange de l'acide acétique anhydre, il se précipite de l'acétate de soude, et l'éther surnageant fournit par évaporation un corps huileux qui, par le refroidissement, se solidifie en masse cristalline. Ce corps est l'hydrure d'acéto-salicyle formé d'après la réaction :

$$\left(\begin{matrix}CO,H \\ \left.\begin{matrix}C^6H^4 \\ Na\end{matrix}\right\} O\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\} O = \left(\begin{matrix}CO,H \\ \left.\begin{matrix}C^6H^4 \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\} O\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}Na \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\} O.$$

Ce corps fond à 37°, bout à 253° et distille presque sans altération; très-soluble dans l'alcool, il cristallise en aiguilles soyeuses. C'est d'ailleurs une aldéhyde, car il se combine aisément aux bisulfites alcalins.

Chauffé en vase clos, à 150°, avec un excès d'acide acétique anhydre, l'hydrure d'acéto-salicyle fournit une combinaison directe, cristallisée, soluble dans l'alcool et dont la composition $C^{13}H^{14}O^6$ peut s'exprimer :

$$C^{13}H^{14}O^6 = C^9H^8O^3,C^4H^6H^3 = \left(\begin{matrix}CO,H \\ \left.\begin{matrix}C^6H^4 \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\} O\end{matrix}\right) C^4H^6O^3.$$

Ce composé fond à 100-101°; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le tétrachlorure de carbone, et chauffé en vase clos à 100°, avec de l'eau, il se transforme entièrement en hydrure de salicyle et en acide acétique.

De la formation de ce corps par l'action directe de l'acide acétique

(1) *Journal of the Chemical Society*, mai 1868, p. 181.

anhydre sur l'hydrure d'acéto-salicyle, il résulte qu'une réaction accessoire doit concourir à la formation de la coumarine, lors de la réaction de l'acide acétique anhydre sur l'hydrure de sodium-salicyle. M. Perkin a reconnu que cette réaction accessoire était due à la présence de l'acétate de soude. Il suffit en effet de faire bouillir pendant quelques minutes un mélange d'hydrure d'acéto-salicyle, d'acide acétique anhydre et d'acétate de soude, pour obtenir de la coumarine pure, volatile à 290°,5.

Cette action remarquable de l'acétate de soude est due, sans doute, à la formation d'une combinaison particulière entre ce sel et l'anhydride acétique.

Sur quelques dérivés de l'acide cinnamique, par M. C. GLASER (1).

— Suite. —

En décomposant l'acide phénylbibromopropionique (bibromocinnamique) $C^9H^8Br^2O^2$ par l'eau, on obtient, outre l'acide phénylbromolactique, une huile neutre C^8H^7Br que M. Erlenmeyer regarde comme du monobromostyrol. On obtient un corps de même composition par l'action de la potasse sur le bromure de styrolène $C^8H^8Br^2$. L'auteur a comparé ces deux produits; il a recherché si le premier donne de l'acide cinnamique sous l'influence de l'acide carbonique et du sodium, synthèse qui a été réalisée par M. Swarts avec le composé bromé dérivé du bromure de styrolène. Il a obtenu ainsi un nouvel acide, mais qui ne renferme que $C^9H^6O^2$, c'est-à-dire H^2 de moins que l'acide cinnamique, ce qui le porte à penser que le composé bromé lui-même ne renferme que C^8H^5Br. Le nouvel acide a été nommé *phénylpropiolique*. Pour l'obtenir, on dissout l'huile bromée dans de l'éther, on y ajoute du sodium, puis on y fait passer un courant d'acide carbonique sec sous une pression de quelques centimètres de mercure. Aussitôt que la réaction commence, il faut refroidir le ballon; quand elle est terminée, on recueille la bouillie sur un filtre, on la lave à l'éther, après une exposition à l'air, pour laisser oxyder l'excès de sodium. On reprend la masse par de l'eau et on précipite l'acide par HCl; il se dépose en flocons jaunes qu'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone et dans l'eau.

L'acide phénylpropiolique se présente en longues aiguilles blanches

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 338. — Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 112 (1867), et t. X. p. 137 (1868).

et soyeuses, fusibles à 136-137° en se sublimant en partie. Sous l'eau, il fond déjà à 80° en une huile qui se dissout à une température plus élevée ; la solution aqueuse bouillante le laisse déposer par le refroidissement en longues aiguilles, très-solubles dans l'éther et dans l'alcool. Sa composition est $C^9H^6O^2$. Son *sel barytique*, cristallisé à une très-basse température, renferme

$$(C^9H^5O^2)^2Ba + 3H^2O ;$$

il est en larges lames. A une température un peu plus élevée, il se dépose en faisceaux d'aiguilles renfermant $2H^2O$. Par le refroidissement de sa solution, saturée à l'ébullition, il se dépose avec H^2O en belles tables carrées. Le *sel d'argent* est un précipité floconneux blanc, très-peu soluble dans l'eau. Exposé dans une atmosphère de brome, cet acide en absorbe environ 4 atomes, sans formation d'acide bromhydrique, et se transforme en une huile jaune qui cristallise à l'air et qui est très-probablement l'acide phényltétrabromopropionique.

L'amalgame de sodium agit énergiquement sur l'acide phénylpropiolique en le transformant en acide phénylpropionique (hydrocinnamique).

Le même acide phénylpropiolique peut s'obtenir par l'action de la potasse alcoolique bouillante sur l'acide α-bromocinnamique, par élimination de HBr. Dans les mêmes circonstances, l'acide β-bromocinnamique donne un acide oléagineux sur lequel l'auteur reviendra. Cette réaction a déjà été entrevue par M. Erlenmeyer.

Il a déjà été question du *phénylpropiolate de baryum*. Ce sel se décompose déjà à 115° ; chauffé plus fort, il laisse distiller une huile jaunâtre (*acétylène-benzol?*).

Le *sel potassique* $C^9H^5KO^2$ forme une poudre cristalline très-soluble. Ce sel donne, avec le sous-acétate de plomb, un précipité blanc amorphe ; avec le sulfate de cuivre, un précipité cristallin bleu ; avec le chlorure ferrique, un précipité jaune.

Les relations entre les *acides phénylpropiolique* et *cinnamique* sont les mêmes que entre les *acides cinnamique* et *phénylproprionique* :

C^6H^5	C^6H^5	C^6H^5
|	|	|
CH^2	CH	C
|	|	|
CH^2	CH	C
|	|	|
CO^2H	CO^2H	CO^2H
Acide phénylpropionique.	Acide cinnamique.	Acide phénylpropiolique.

Ce sont les mêmes relations qu'entre l'hydrure d'éthyle, l'éthylène et l'acétylène. L'auteur espère arriver à l'acétylène-benzol

$$\left.\begin{array}{l} Ȼ^{6}H^{5} \\ \vert \\ Ȼ \\ \vert \\ ȻH \end{array}\right\} = Ȼ^{8}H^{6}$$

par le phénylpropiolate barytique.

Sur quelques transformations de l'acide formobenzoylique, par MM. C. GLASER et B. RADZISZEWSKI (1).

L'acide phényle-lactique est le deuxième terme d'une série homologue dont l'acide formobenzoylique (*mandelsaüre*) est le point de départ.

Les auteurs proposent pour ce dernier le nom d'*acide phényle-glycolique* pour indiquer qu'il représente de l'acide glycolique dont un atome d'hydrogène est remplacé par du phényle $Ȼ^{2}H^{3}(Ȼ^{6}H^{5})Ɵ^{3}$, tandis que l'acide phényle-lactique est $Ȼ^{3}H^{5}(Ȼ^{6}H^{5})Ɵ^{3}$. Les acides de la série lactique sont transformés en acides bromés de la série acétique par l'action de HBr.

Cette réaction, découverte par M. Kekulé, se produit également avec l'acide phénylglycolique qui se transforme en acide phényle-bromacétique. Ce dernier, à son tour, subit sous l'influence de la potasse alcoolique la même transformation que l'acide monochloracétique qui se transforme, comme l'a montré M. Heintz, en acide éthyle-glycolique, car il donne de l'acide phénylacrylique ou acide phényléthyle-glycolique, c'est-à-dire que le radical oxéthyle se substitue à l'atome de chlore ou de brome. Mais M. Glaser a fait voir que l'acide phényle-bromopropionique fait la réaction autrement, car dans ce cas c'est de l'acide phénylacrylique (cinnamique) qui prend naissance. Si la réaction était la même pour l'acide phényle-chloracétique, on devrait obtenir avec ce dernier l'homologue inférieur de l'acide cinnamique.

I. *Acide phényle-bromacétique* ou *acide α-bromotoluique*, $Ȼ^{8}H^{7}BrƟ^{2}$. — Lorsque l'on abandonne pendant quelques jours à elle-même une solution d'acide formobenzoylique (phényle-glycolique) dans de l'acide bromhydrique concentré, l'acide bromé se sépare en gouttelettes. La réaction s'accomplit en une heure à 120°. On lave à l'eau le produit

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 140.

obtenu qui se prend peu à peu en masse cristalline fusible à 82°. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5.CH.OH \\ | \\ CO^2H\end{matrix}\right\} + BrH = H^2O + \left\{\begin{matrix}C^6H^5.CH.Br \\ | \\ CO^2H\end{matrix}\right.$$

Acide phényle-glycolique. — Acide phényle-bromacétique.

L'acide normal correspondant à cet acide bromé est l'acide α-toluique obtenu par M. Strecker à l'aide de l'acide vulpique. Par l'action de l'amalgame de sodium, on obtient en effet un acide doué des propriétés et de la composition de cet acide α-toluique $C^8H^8O^2$; il cristallise en lamelles brillantes fusibles à 77° et bouillant à 265°.

II. *Action de la potasse alcoolique sur l'acide phényle-bromacétique.* — La réaction est très-vive à chaud; quand elle est terminée, on neutralise par HCl, on évapore à sec la liqueur filtrée et on reprend par de l'eau tiède qui laisse le nouvel acide à l'état oléagineux; on le purifie en le transformant d'abord en sel barytique; l'acide libre est incristallisable et ses sels sont amorphes, sauf le sel de plomb.

Le sel barytique est soluble et reste après l'évaporation à l'état d'une masse gommeuse. Le sel de plomb est un précipité peu soluble qui devient peu à peu cristallin. Le sel d'argent forme un précipité pulvérulent blanc. L'analyse du sel d'argent est de l'acide libre conduit pour ce dernier à la formule $C^{10}H^{12}O^3$. C'est l'acide phényle-éthylglycolique formé suivant l'équation :

$$\begin{matrix}C^6H^5.CH.Br \\ | \\ CO^2H\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ K\end{matrix}\right\}O = KBr + \begin{matrix}C^6H^5.CH.O.C^2H^5 \\ | \\ CO^2H\end{matrix}$$

Acide phényle-bromacétique. — Acide phényle-éthyle-glycolique.

C'est de l'acide phénylglycolique dans lequel l'hydrogène alcoolique est remplacé par de l'éthyle, comme dans l'acide éthylglycolique dérivant de l'acide monochloracétique.

Sur le xylénol, par M. E. WROBLEVSKY (1).

L'auteur a transformé le xylène en phénol correspondant, d'après la méthode de MM. Dusart, Wurtz, Kekulé. L'auteur donne à ce phénol le nom de *xénol*; nous le nommerons *xylénol* avec M. Wurtz, qui a également étudié ce composé. On l'obtient par l'action de la potasse sur le xylolsulfate de potassium; on évapore à sec dans une capsule

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 232.

d'argent, puis on introduit la masse dans un ballon qu'on a chauffé à 300° pendant une heure; on ajoute ensuite de l'eau, on acidule d'acide chlorhydrique et l'on distille le xylénol avec la vapeur d'eau, enfin on le rectifie après dessiccation.

Le xylénol $C^8H^{10}O = C^6H^3(CH^3)^2HO$ bout à 214°,2 (corrigé) est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il est liquide; sa densité à 22° = 1,0233; il possède l'odeur du phénol et est coloré en vert par le chlorure ferrique.

Le *xylénol tribromé* $C^8H^7Br^3O$ se forme par l'action du brome, ou mieux, de l'eau bromée; on le purifie par cristallisation dans l'alcool; il forme des cristaux jaunes, brillants, fusibles à 141°; insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, surtout dans l'alcool bouillant.

L'auteur n'a pas encore obtenu de nitroxylénols cristallisés.

Acide xylétique $C^9H^{10}O^3$. — Cet acide se forme par l'action simultanée de sodium et de l'acide carbonique sur le xylénol. Il forme des cristaux blancs qu'on purifie facilement par cristallisation dans l'eau bouillante; il fond à 155° et est sublimable. Sa solution aqueuse coloré le chlorure ferrique en violet. Son sel barytique

$$(C^9H^9O^3)^2Ba + H^2O$$

cristallise en aiguilles qui perdent leur eau à 150°; le sel de calcium renferme $2H^2O$ qui se dégagent à 150°; il cristallise également en aiguilles.

Le point de fusion, l'action sur le chlorure ferrique distinguent l'*acide xylétique* de l'*acide phlorétique,* ainsi que de ses autres isomères, les *acides tropasique* et *mélilotique*.

Sur l'hippurate de fer et son emploi pour la détermination de l'acide hippurique, par M. E. SALKOWSKI (1).

Le précipité de couleur isabelle que forme l'acide hippurique avec l'oxyde ferrique n'est pas de l'hippurate neutre, mais un sel basique qui a pour formule $Fe^2O^3,2C^{18}H^8AzO^5$. Ce sel n'est pas tout à fait insoluble, surtout en présence d'acide hippurique en excès; en présence d'un excès de chlorure ferrique, il est également très-soluble. La chaleur transforme le précipité en un sel encore plus basique

$$2Fe^2O^3,3C^{18}H^8AzO^5$$

formant une masse visqueuse, cassante à froid. M. Wreden a indiqué une méthode de titrage de l'acide hippurique dans l'urine, basée sur

(1) *Journal für praktische Chemie,* t. CII, p. 127 (1867), n° 22.

l'action du chlorure ferrique. Mais les expériences de l'auteur tendent à faire voir que le précipité formé dans l'urine par le chlorure ferrique, même après la séparation de l'acide phosphorique et après neutralisation exacte par le carbonate de soude, diffère tellement de l'hippurate ferrique pur que cette méthode d'analyse doit être rejetée.

Action de l'acide hypochloreux aqueux sur l'essence de térébenthine et sur le camphre, par M. G. WHEELER (1).

Lorsqu'on ajoute de l'*essence de térébenthine* à une solution étendue d'acide hypochloreux, elle se colore en jaune, devient plus dense et tombe au fond en un liquide visqueux qui est probablement un mélange d'essences bichlorée et trichlorée; la liqueur aqueuse retient un autre produit de la réaction qu'on peut enlever par l'agitation avec l'éther; après l'évaporation de l'éther, il reste un corps sirupeux jaunâtre soluble dans l'alcool et l'éther, un peu soluble dans l'eau; c'est, d'après l'analyse, la *dichlorhydrine de l'essence de térébenthine*

$$C^{10}H^{18}Cl^2O^2.$$

Elle ne distille pas sans décomposition; l'acide azotique la résinifie. Lorsqu'on traite sa solution éthérée par du sodium, il se forme un acide qui paraît renfermer $C^{10}H^{16}O^3$.

Le *camphre*, ajouté peu à peu à une solution concentrée d'acide hypochloreux, se liquéfie, tombe au fond de la solution et se concrète de nouveau après quelque temps, surtout par l'agitation, en conservant l'aspect du camphre, mais le produit est du camphre monochloré

$$C^{10}H^{15}ClO;$$

on le fait cristalliser dans l'alcool. C'est un corps blanc, confusément cristallin, à peu près insoluble dans l'eau; il cristallise mieux dans l'alcool aqueux que dans l'alcool absolu. Il fond à 95° et se décompose vers 200° en émettant de l'acide chlorhydrique. Son odeur et sa saveur sont celles du camphre lui-même; l'acide nitrique, même bouillant, l'attaque difficilement; l'acide sulfurique concentré le dissout pour l'abandonner par l'addition d'eau. Sa solution alcoolique donne à l'ébullition avec le nitrate d'argent, un précipité de chlorure. Traité à 120° par l'ammoniaque, il se forme du sel ammoniac et un composé soluble dans l'eau.

Le camphre monochloré, traité à 80° pendant 6 à 8 heures avec de la potasse alcoolique, donne deux, peut-être trois produits exempts de

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1046 (1867).

chlore; l'auteur n'en a encore isolé qu'un, *l'oxycamphre*, $C^{10}H^{16}O^2$, qui s'obtient par l'addition d'eau à la liqueur alcoolique et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. L'oxycamphre cristallise en aiguilles blanches solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, fusibles à 137° et se sublimant sans décomposition; il peut être distillé avec la vapeur d'eau. Il ressemble au camphre par son odeur et sa saveur.

L'oxycamphre est isomérique avec l'acide camphique obtenu par M. Berthelot, en même temps que du bornéol, par l'action de la potasse alcoolique sur le camphre.

Décomposition de l'acide camphorique par la potasse en fusion, par MM. H. HLASIWETZ et A. GRABOWSKI (1).

Le camphorate de potasse donne de la phorone par la distillation; mais en présence d'un excès d'alcali, on obtient plusieurs acides. Si l'on chauffe de l'acide camphorique avec 3 parties de potasse dans une capsule d'argent jusqu'à ce qu'il se dégage de l'hydrogène, si l'on modère ensuite le feu pour chauffer jusqu'à ce que la mousse ait disparu et si l'on reprend le produit par l'eau, il ne se sépare, lorqu'on sature par de l'acide sulfurique, qu'une petite quantité d'un produit goudronneux qu'on sépare facilement par un filtre mouillé; en agitant la solution avec de l'éther et en distillant celui-ci, on obtient après l'éther un mélange d'acides butyrique et valérique; le résidu de cette distillation renferme un acide formant un sel de chaux insoluble, se présentant en flocons cristallins, qu'on sépare par filtration; l'acide retiré de ce sel de chaux est incolore et cristallin, d'une saveur acide, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible à 114° et sans eau de cristallisation; soumis à la distillation, il donne une huile limpide cristallisant après quelques heures. Le *sel de chaux* a pour composition $C^7H^{10}CaO^4$; le *sel d'argent* $C^7H^{10}Ag^2O^4$ forme un précipité blanc; l'acide lui-même renferme $C^7H^{12}O^4$. Il a donc la composition de l'*acide pimélique* et est certainement identique avec un des acides décrits sous ce nom.

La solution séparée du sel de chaux précédant étant traitée par l'acide sulfurique, cède à l'éther une substance qu'il abandonne sous forme d'un sirop presque incolore, très-acide, qui renferme encore des acides gras. On sépare ceux-ci en précipitant la solution aqueuse par du sous-acétate de plomb qui produit un précipité caillebotté blanc;

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 205. Février 1868.

ce sel de plomb étant décomposé par l'hydrogène sulfuré donne une solution acide, qui, par l'évaporation, fournit un produit ressemblant beaucoup à l'acide camphorésinique de M. Schwanert, mais s'en distinguant en ce qu'il ne précipite l'azotate d'argent qu'après neutralisation par l'ammoniaque, et en solution concentrée ; l'analyse de ce sel d'argent et du sel de plomb conduisent approximativement à la formule d'un acide oxycamphorique $Ꞓ^{10}H^{16}Ꝋ^{5}$. Soumis à la distillation sèche, cet acide donne une huile verdâtre, d'une odeur de menthe, qui se remplit peu à peu de cristaux présentant la composition de l'anhydride camphorique $Ꞓ^{10}H^{14}Ꝋ^{3}$.

Sur le tannin de l'écorce du chêne, par M. GRABOWSKI (1).

L'extrait aqueux d'écorces de chêne, additionné d'acide sulfurique, donne un dépôt floconneux brun qui, par un lavage à l'eau, se redissout en partie, laissant un résidu brun. L'extrait aqueux de noix de galle se comporte de même, si ce n'est qu'il fournit du tannin et, par suite, de l'acide gallique, tandis que l'extrait d'écorces de chêne ne donne que des traces de cet acide et fournit, par contre, du *rouge quercique* (Eichenroth). L'écorce de chêne renferme principalement un tannin qui se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et bouillant en rouge quercique et sucre. Le tannin s'isole le plus facilement par précipitations fractionnées avec l'acétate de plomb, en rejetant le premier précipité. Le sucre, séché à 60°, renferme

$$Ꞓ^{12}H^{18}Ꝋ^{9}.$$

Le rouge quercique possède les propriétés générales de cette classe de composés dérivés des tannins; soluble dans l'ammoniaque, il est reprécipité par HCl ; l'alcool le dissout également. Séché à 120°, il renferme : C = 57,2 à 59 p. $^0/_0$; H = 4,2 à 4,5. Il diffère peu du phlobaphène du chêne; on extrait celui-ci en traitant par l'ammoniaque les écorces épuisées par l'eau, et précipitant la solution ammoniacale par HCl. Il renferme C = 55,4; H = 4,3 ; la solution ammoniacale (sans grand excès d'ammoniaque) donne avec les chlorures de calcium et de barium des précipités floconneux bruns, renfermant à peu près

$$Ꞓ^{26}H^{22}ꞒaꝊ^{14} \text{ et } Ꞓ^{26}H^{22}ꞖaO^{14};$$

le phlobaphène lui-même correspond à $Ꞓ^{26}H^{24}Ꝋ^{14}$. Traité par la potasse fondue, il donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique (l'auteur a obtenu une fois de la pyrocatéchine). Un autre essai a donné un acide cristallisable différent quelque peu de l'acide protocatéchique,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 1. Janvier 1868.

par sa composition et par sa réaction sur le chlorure ferrique qu'il colorait d'abord en bleu; c'était probablement un produit intermédiaire d'oxydation.

Le phlobaphène de chêne $C^{26}H^{24}O^{14}$ se range à côté de la matière colorante des marrons d'Inde $C^{26}H^{24}O^{12}$, du rouge des marrons d'Inde et du rouge de ratanhia $C^{26}H^{22}O^{11}$ ainsi que du rouge filicique

$$C^{26}H^{18}O^{12}.$$

Sur les principes qui constituent la racine de tormentille, par M. O. REMBOLD (1).

L'auteur avait traité la racine de tormentille dans le but d'en retirer l'acide ellagique, mais cet acide n'y est contenu qu'en très-petite quantité; par contre, elle renferme une matière colorante transformable en un phlobaphène qui, traité par la potasse fondue, donne de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine; l'auteur y a également trouvé du *rouge quinovique* qui était jusqu'à présent caractéristique des quinquinas.

La décoction aqueuse fut traitée par l'acétate de plomb, le précipité lavé fut traité par H^2S, et la liqueur filtrée, précipitée de nouveau partiellement par l'acétate de plomb, puis par le sous-acétate, après filtration. Le premier précipité donne, quand on le décompose par l'hydrogène sulfuré, un liquide qui, agité avec l'éther, ne lui céde aucun acide cristallisable, mais une petite quantité d'une substance amorphe; sous l'influence de l'acide sulfurique, il laisse déposer du *rouge de tormentille amorphe*, en même temps qu'un peu de rouge quinovique, et la liqueur retient un sucre $C^6H^{12}O^6$. Évaporé à consistance d'extrait, ce même liquide, traité par la potasse concentrée bouillante, puis neutralisé, a donné un peu d'acide ellagique, de l'acide protocatéchique impur, mais pas de phloroglucine.

Le rouge de tomentille peut être purifié en le transformant en composé barytique insoluble, tandis que le rouge quinovique qui l'accompagne donne une combinaison soluble. Il a la même composition que les rouges de ratanhia et de marrons d'Inde, avec lesquels il paraît être identique; il renferme $C^{26}H^{22}O^{11}$.

La liqueur obtenue par l'action de H^2S sur le précipité par le sous-acétate, donne par l'évaporation un résidu amorphe, pulvérulent, qui est le *tannin de tormentille*. Ce tannin, séché à 120°, a à peu près la composition du rouge de tormentille dans lequel il se transforme par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 5. Janvier 1868.

l'action de l'acide sulfurique étendu, en donnant à peine des traces de glucose. Le tannin de tormentille précipite la gélatine, il colore le chlorure ferrique en bleu-vert, coloration qui passe au violet-rouge foncé par l'addition de soude.

On peut retirer d'assez grandes quantités d'acide quinovique de la racine de tormentille ; on fait bouillir celle-ci avec un lait de chaux, et on acidule la liqueur filtrée; on filtre le précipité volumineux qui se forme, on le reprend par de l'eau de baryte et on précipite de nouveau la solution filtrée; on redissout dans beaucoup d'alcool bouillant le précipité bien lavé; on décolore par le charbon animal, puis l'on distille une partie de l'alcool : l'acide quinovique se dépose alors sous forme d'une poudre cristalline incolore.

Sur l'euphorbone, par M. FLUECKIGER (1).

L'auteur nomme *euphorbone* un principe cristallisable extrait du suc laiteux de l'euphorbe d'Afrique. Ce principe, doué d'une saveur amère et précipitable par le tannin, s'obtient en traitant par le tannin l'extrait aqueux concentré, traitant ce précipité par du blanc de plomb, séchant le mélange et l'épuisant ensuite par de l'alcool bouillant. Après avoir distillé la majeure partie de l'alcool, on ajoute au résidu de l'eau qui occasionne un précipité glutineux qu'on redissout dans un peu d'alcool bouillant à 70-75 centièmes; par le refroidissement, on obtient des cristaux mamelonnés, incolores après purification. L'euphorbone est très-soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool anylique, le chloroforme, l'acide acétique; la solution dans le chloroforme étendu d'alcool l'abandonne par évaporation en prismes courts biréfringents. Elle est à peu près insoluble dans l'eau; très-soluble dans l'alcool bouillant, et en exige 59 parties à 17° pour se dissoudre. Elle fond entre 106 et 116°; elle est neutre, les acides et les alcalis n'en dissolvent guère plus que l'eau pure; elle est inaltérable par les acides étendus et bouillants, ainsi que par la potasse en fusion. L'acide azotique la transforme en acide oxalique et en un acide incristallisable (acide camphorésinique?) Soumise à la distillation sèche, elle donne une huile brune et un liquide aqueux acide. L'acide sulfurique concentré la dissout, et cette solution est colorée en violet par l'acide azotique, le chlorate et le chromate de potasse.

Sa composition est représentée par la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{22}\text{O}$.

(1) *Wittstein's Vierteljahresschrift*, t. XVII, p. 182. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 221.

D'après les expériences de M. Husemann, il agit comme un médicament drastique énergique.

Recherches sur la rhubarbe, par M. M. KUBLY (1).

Principes de l'extrait aqueux de rhubarbe solubles dans l'alcool. — 1. *Tannin.*—Ce corps séché à 110° renferme $C^{52}H^{26}O^{28}$; il est précipité en même temps que la phéorétine par l'acétate de plomb. C'est une poudre jaune insoluble dans l'éther; sa solution aqueuse précipite les alcaloïdes, colore les sels ferriques en vert-noir et précipite les sels ferreux en blanc. La combinaison plombique renferme

$$C^{52}H^{26}O^{28} + 4PbO.$$

Ce tannin précipite la gélatine et l'albumine, mais non la solution d'émétique; il réduit les sels d'or et d'argent. Les acides le dédoublent (HCl de 1,16 de densité) en acide rhéique et sucre fermentescible. L'*acide rhéique* $C^{40}H^{16}O^{18}$ est soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, insoluble dans l'éther; sa réaction est acide et il se comporte en général comme le tannin lui-même.

La *phéorétine* $C^{32}H^{16}O^{14}$ est précipitée avec le tannin par l'acétate de plomb et reste mélangée au sulfure quand on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré; on l'enlève par l'alcool; elle est insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, soluble dans les acides tartrique et azotique. La liqueur séparée du précipité plombique, débarrassée de l'excès de plomb, contient du sucre et les principes suivants qu'on peut séparer en se fondant sur leurs solubilités relatives dans l'eau, l'alcool et l'éther : une substance neutre, cristallisable en prismes brillants, renfermant $C^{10}H^{6}O^{4}$, insoluble dans l'éther, à peine soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'eau bouillante, soluble dans les acides et les alcalis, et donnant, avec l'acétate de plomb, un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante; enfin, un principe amer, la *chrysophane* $C^{32}H^{18}O^{16}$ soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa solution réduit les sels d'argent mais non les solutions alcalines de cuivre, dont il empêche la précipitation; l'acétate de plomb y produit un précipité floconneux fusible à 145° (?). Les acides le dédoublent en sucre et en flocons jaunes qui sont de l'*acide chrysophanique* $C^{20}H^{8}O^{6}$ cristallisable dans l'alcool.

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 1867, p. 603. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 308.

Sur la brésiline et sa fluorescence, par M. SCHOENBEIN (1).

La brésiline se trouve dans le commerce en cristaux jaunes, inaltérables dans l'obscurité, mais se colorant rapidement en rouge à la lumière. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau; les alcalis la font virer au rouge et les acides la ramènent au jaune. Les solutions fraîches de brésiline ne sont pas fluorescentes, mais celles qui sont devenues rouges sous l'influence de la lumière ont une fluorescence jaune d'or très-prononcée. Cette altération paraît due à une oxydation, car si l'on agite une solution fraîche de brésiline avec du peroxyde de manganèse, elle devient aussitôt fluorescente; les autres ozonides agissent de même.

Sur la résine de gayac, par M. SCHOENBEIN (2).

L'auteur emploie, comme on sait, la teinture de gayac, en présence des globules du sang, comme réactif de l'antozone; il faut pour cela l'employer fraîche, car la lumière lui enlève, au bout de peu de temps, la propriété de bleuir sous l'influence des actions ozonisantes; exposée au soleil dans des flacons en verre foncé, elle ne s'altère pas. Même à la lumière diffuse, cette teinture absorbe l'oxygène de l'air et se colore immédiatement en bleu par l'addition de globules du sang. Elle se comporte dans ce cas comme les autres résines. La teinture de gayac peut s'altérer si profondément, qu'elle ne se colore plus du tout en bleu, même sous l'influence des globules.

Sur l'identité de l'hydrocarotine avec la cholestérine, par M. A. FROEDE (3).

Les propriétés de l'hydrocarotine, découvertes par M. Bœdecker et étudiées par M. Husemann (3) ont tant de ressemblance avec la cholestérine, qu'on serait tenté d'envisager ces deux corps comme des homologues. D'après la discussion des analyses, l'auteur arrive au contraire à envisager l'hydrocarotine comme un hydrate de cholestérine

$$C^{26}H^{44}O + 1/2H^{2}O.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 167, 1867, n° 19.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 164, 1867, n° 19.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 424, 1867, n° 23.
(4) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 407.

Sur l'ergotine, par M. MANASSEWITZ (1).

L'ergotine, préparée par la méthode Wenzell, renferme, d'après l'auteur, $C^{50}H^{52}Az^{2}O^{3}$, et son chloroplatinate, $C^{50}H^{52}Az^{2}O^{3},HCl,PtCl^{2}$. Elle donne un précipité jaune avec l'acide phosphomolybdique ; des précipités blancs avec le bichlorure de mercure, l'acide gallique et avec l'eau de chlore additionnée ensuite d'ammoniaque ; le précipité de chloroplatinate est blanc jaunâtre. Les autres principes renfermés dans le seigle ergoté sont : une huile grasse, de l'albumine, du sucre, de la triméthylamine, une résine, une matière colorante renfermant du fer, du phosphate acide de magnésium, du chlorure de calcium et du formiate de potassium.

Sur un alcaloïde produit dans la fermentation alcoolique, par M. J. OSER (2).

L'auteur a observé dans la fermentation du sucre pur avec de la levure purifiée, la formation d'un alcaloïde auquel il assigne la composition $C^{13}H^{20}Az^{4}$. Le chlorhydrate de cette base, séché dans le vide, se présente en une masse feuilletée blanche très-hygroscopique, brunissant rapidement à l'air, et douée d'une saveur d'abord brûlante, puis très-amère.

Comme cette substance ne préexiste pas dans la levûre, elle doit se former aux dépens des matières azotées de cette levûre, pendant la fermentation; elle doit se rencontrer dans tous les liquides ayant subi la fermentation alcoolique, par exemple le vin, la bière, etc.

Sur la constitution du bois de sapin, par M. J. ERDMANN (3).

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps du bois finement râpé de *Pinus abies*, avec de l'acide acétique faible, qu'on épuise ensuite successivement par l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, et qu'on dessèche à 100°, on obtient une matière qui, déduction faite d'une faible quantité de cendres, a la composition $C^{30}H^{46}O^{21}$. L'auteur appelle *glycolignose* le bois de sapin purifié; celle-ci est jaune-blanc, insoluble dans tous les réactifs ordinaires. De ce que l'oxyde de cuivre ammoniacal ne lui enlève que des traces de cellulose, l'auteur con-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 154.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 192, 1868, n° 3.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. supplément., V, p. 223 (1867), et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 155.

clut que le bois de sapin renferme de la cellulose combinée chimiquement avec une autre substance.

Le bois de sapin bouilli avec de l'acide chlorhydrique se transforme en glucose et en un corps que l'auteur nomme *lignose*. Sa formule est $C^{18}H^{26}O^{11}$; elle exige que, pendant la décomposition, il se produise 56,3 p. $^0/_0$ de lignose ; on en a obtenu 60 à 65 p. $^0/_0$. Le bois de sapin traité par l'acide chlorhydrique est jaune rougeâtre; cette coloration est due à des impuretés; il est insoluble dans les dissolvants ordinaires. L'oxyde de cuivre ammoniacal dissout de faibles quantités de cellulose; la majeure partie y est insoluble. La dissolution de la cellulose a sans doute lieu avec décomposition partielle de la combinaison; car le bois traité par l'oxyde de cuivre ammoniacal et purifié ensuite avec de l'eau, de l'acide chlorhydrique et de l'eau ammoniacale, prend une couleur beaucoup plus foncée. Il reste de la cellulose lorsqu'on fait bouillir la lignose avec de l'acide azotique étendu. L'auteur a déterminé la quantité de cellulose que renferme la glycolignose, afin de vérifier la formule $C^{30}H^{46}O^{21}$. Une oxydation prolongée pendant un quart d'heure et effectuée avec de l'acide azotique faible, n'a pas fourni de résultats exacts; au lieu de 43,67 p. $^0/_0$, on a obtenu 46,6 à 46,8 p. $^0/_0$ de cellulose encore fortement colorée en jaune. Mais l'acide azotique très-étendu fournit de meilleurs résultats. On a opéré de la manière suivante : On a fait bouillir la glycolignose finement râpée, débarrassée de poussière et desséchée à 100° pendant une demi-heure, avec une certaine quantité d'acide d'une densité de 1,2 et étendu de 16 volumes d'eau, on a eu soin de remplacer l'eau qui s'évaporait, on a lave avec de l'eau bouillante, ensuite avec de l'ammoniaque très-faible et bouillante, de nouveau avec de l'eau et enfin avec de l'alcool, et on a desséché à 100°. L'opération a été répétée jusqu'à ce que le résidu ne diminuât plus que très-peu de poids. Après dix traitements, on a eu un reste représentant 42,6 p. $^0/_0$ de la glycolignose employée; les quatre premières opérations ont produit 47,98 p. $^0/_0$ de cette diminution; sur les six dernières, se répartit assez exactement une diminution de 9,42 p. $^0/_0$. Une oxydation ultérieure produit une diminution de poids, mais l'auteur admet que lorsque les 43,67 p. $^0/_0$ qu'exige la théorie sont dépassés, l'acide azotique attaque la cellulose même. La cellulose pure, bouillie pendant quelque temps avec de l'acide azotique, ne doit colorer en aucune manière ce dernier; c'est là aussi le meilleur moyen d'en constater la pureté.

La potasse en fusion transforme la glycolignose en acide succinique et en un corps qui, par ses réactions, se rapproche de la pyroca-

téchine et de l'acide protocatéchique. La lignose et la glycodrupose (1), traitées par la potasse fondante, fournissent des corps qui se rapprochent de la pyrocatéchine; la cellulose pure dans les mêmes circonstances n'en produit point. On se rappelle que M Hlasiwetz a fait voir qu'on obtenait de l'acide succinique en traitant le sucre par la potasse fondante. Ce fait, rapproché des autres réactions de la glycolignose et de la glycodrupose, permet d'admettre que ses deux composés renferment : 1° un groupe capable de former du sucre et qui est mis en liberté par l'acide chlorhydrique; 2° un groupe aromatique qui reste combiné avec la cellulose après le traitement par l'acide chlorhydrique, et 3° un groupe qui est la cellulose primitive.

L'acide hippurique que renferme l'urine des herbivores proviendrait du groupe aromatique de la substance cuticulaire. La fibre du foin et de la paille, préalablement épuisée par l'acide acétique, l'eau, l'alcool et l'éther, fournit en effet, lorsqu'on la traite par la potasse fondante, des composés de la nature de la pyrocatéchine.

Sur quelques principes constituants du seigle, par M. H. RITTHAUSEN (2).

Les solutions alcooliques et aqueuses de farine de seigle sont d'un jaune brunâtre et renferment une matière gommeuse; à une certaine concentration à froid, ces solutions sont épaisses et filantes. La liqueur s'étant éclaircie, si l'on décante et qu'on ajoute beaucoup d'alcool fort, il se produit un caillot volumineux et filant qui se dépose facilement; lavée à l'alcool fort et séchée, cette masse devient incolore, volumineuse et pulvérulente. Sa composition répond à la formule

$$C^6H^{10}O^5.$$

Cette gomme se redissout dans 20 ou 30 parties d'eau ainsi que dans l'alcool faible; ces solutions se font lentement, sont troubles et épaisses. Par leur évaporation, elles abandonnent une masse semblable à la gomme arabique. La solution de cette gomme donne, avec le sulfate de cuivre et la potasse, un précipité volumineux bleu-clair, insoluble dans un excès de potasse et inaltérable par la chaleur. Le sous-acétate et l'acétate de plomb, ainsi que le nitrate mercureux, ne la précipitent pas.

Les alcalis caustiques et carbonatés dissolvent cette gomme; ses so-

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 340 (1866).

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 321, 1867, n° 22. — Voir pour la première partie : *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 132.

lutions étendues sont inactives sur la lumière polarisée. L'ébullition avec de l'acide sulfurique faible le transforme en un sucre difficilement cristallisable (dextrose).

C'est cette substance gommeuse qu'on pourrait nommer *gomme pectique* (*Schleimgummi*), présentant les propriétés de la pectine, qui donne à la farine de seigle ses qualités éminemment glutineuses. Elle est différente de la gomme du seigle décrite par M de Bibra comme une substance insoluble dans l'alcool. La matière grasse extraite de la farine de seigle par l'éther renferme de la *cholestérine* et de la *palmitine*, mais en petites quantités.

La farine de seigle additionnée d'une solution de potasse au 10e et exposée au soleil est en pleine fermentation au bout de 24 heures; après quatre jours, elle est terminée. La liqueur, devenue très-acide, donne de l'acide butyrique à la distillation, et l'on obtient une nouvelle portion de cet acide en distillant le résidu avec de l'acide sulfurique étendu.

Sur la caséine végétale ou légumine, par M. RITTHAUSEN (1).

Les grandes divergences qui existent dans l'histoire de la légumine de diverses provenances a engagé l'auteur à reprendre son étude. Celle-ci a porté comparativement sur la légumine des pois, des haricots, du lupin, etc.

Préparation de la légumine. — L'auteur modifie un peu le procédé de MM. Dumas et Cahours; il épuise à plusieurs reprises par de l'eau froide (de 4 à 8°) les graines broyées dans un mortier de fer, en laissant l'eau en contact pendant 12 à 24 heures, puis en précipitant l'eau décantée par 1/8 environ d'acide acétique; après que le précipité se fut déposé, l'eau fut décantée, la légumine jetée sur un filtre et lavée avec de l'alcool à 40 ou 50 centièmes; au contact de l'alcool, la légumine se contracte et se laisse ensuite facilement détacher du filtre en grumaux épais qu'on met en digestion avec de l'alcool plus fort et qu'on finit par traiter par l'éther aussi longtemps que celui-ci extrait quelque chose; on lave de nouveau à l'alcool, on exprime et on dessèche le produit dans le vide sec. Quelquefois l'eau pure ne suffit pas pour enlever la légumine, il faut alors la rendre légèrement alcaline; cela tient à ce que la plupart des graines fraîches possèdent une réaction acide qui empêche la dissolution de la matière protéique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 65, 193 et 273 (1868), nos 2, 4 et 5. — Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 132 (1867).

Ainsi préparée, la légumine sèche est pulvérulente et grenue, d'un aspect terreux, blanche ou grisâtre. Pour se rendre compte de son degré de pureté, on peut la soumettre aux essais suivants : si elle est pure, elle donne avec de l'eau alcaline une solution *limpide*, incolore ou jaunâtre; si elle est impure, la solution est trouble et laisse déposer des flocons gélatineux. Traitée à l'ébullition par un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide sulfureux, elle donne une solution *claire* brune, qui reste claire lorsqu'on l'étend d'eau, ce qui n'a pas lieu si la légumine renferme de la gomme, du sucre, etc.

La légumine pure, en solution alcaline donne, par l'addition d'un peu de sulfate de cuivre, une solution limpide d'un *rouge violacé*; si elle est impure la couleur est *bleue* et trouble. Dans le cas où elle est impure, on la purifie en la dissolvant dans de l'eau contenant 0,1 à 0,2 p. $^0/_0$ de potasse et on la reprécipite par l'acide acétique quand elle s'est clarifiée par le dépôt.

I. *Matière protéique des amandes douces et amères et du lupin bleu et jaune.* — Cette matière est toute différente de celle des pois, des haricots, etc.

Les amandes douces donnent environ 15,5 p. $^0/_0$ d'une matière farineuse blanche, ainsi que les amandes amères; la composition de cette substance se trouve consignée dans le tableau suivant avec celle extraite du lupin.

Les graines de lupin jaune ont une réaction très-acide, aussi faut-il les traiter par de l'eau alcaline; elles fournissent 15 à 20 p. $^0/_0$ de matière protéique; celle-ci est identique à celle des amandes, si ce n'est qu'elle renferme deux fois plus de soufre.

L'auteur lui donne le nom de *conglutine*; elle est un peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans les liqueurs alcalines d'où les acides la reprécipitent inaltérée. Les acides étendus la dissolvent également; fraîchement préparée, ou humectée d'eau, elle est glutineuse et se dessèche en adhérant fortement aux parois du vase; par la chaleur, elle fond et se décompose en moussant beaucoup et en laissant un charbon très-poreux.

Par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, elle donne 5 à 6 p. $^0/_0$ d'acide glutamique et un autre acide non encore étudié, qui s'obtient aussi avec la légumine des pois et que l'auteur nomme *acide légamique*. La conglutine se rapproche beaucoup de la *gliadine* ou *gélatine végétale*.

Lorsqu'on précipite une solution alcaline de conglutine par de l'acide acétique, on obtient d'abord un précipité en flocons volumineux,

puis si l'on filtre, un précipité plus léger qui paraît être une combinaison acétique.

Le lupin bleu a une réaction moins acide que le lupin jaune; il ne fournit qu'environ 3 p. % de matière protéique qui ne diffère guère de sa conglutine du lupin jaune. Voici la composition des matières protéiques du lupin et des amandes :

	Amandes douces.	Amandes amères.	Lupin jaune.	Lupin bleu.
G	48,91	50,00	50,10	49,53
H	6.63	6,70	6,82	6,85
Az	17,89	17,75	18,12	16,37
S	0.44	0,39	0,90	0,44
O	23,47	23,93	22,61	25,10
Cendres	2,66	1,23	1,45	1,71

II. *Matière protéique des pois, haricots, etc.; caséine végétale ou légumine.* — L'auteur n'a jamais obtenu un produit offrant la composition de la légumine de MM. Dumas et Cahours; déduction faite des cendres, elle renfermait toujours plus de carbone et moins d'azote.

Les pois communs jaunes n'ont pas de réaction acide, leur solution aqueuse filtrée donne avec l'acide acétique un précipité volumineux, blanc ou jaunâtre, farineux après dessiccation; le précipité obtenu dans la liqueur non filtrée ne donne pas avec la potasse une solution limpide ; pour obtenir un produit pur, il faut d'abord traiter les pois par de l'alcool bouillant pour leur enlever la matière grasse; on trouvera plus loin la composition de la légumine des pois ainsi que des autres graines examinées par l'auteur.

Les lentilles se prêtent moins bien que les pois à l'extraction de la légumine; leur solution aqueuse est très-trouble et difficile à filtrer; le précipité par l'acide acétique est très-volumineux et donne avec la potasse une solution rougeâtre.

La vesce, la fève des marais, la grosse fève (*Vicia equina*) donnent une légumine légère et blanche, soluble dans une eau alcaline.

La farine de haricots blancs est alcaline, la solution aqueuse qu'on obtient donne avec l'acide acétique un précipité volumineux et gélatineux; par la dessiccation, il se contracte et devient farineux; il se dissout entièrement dans une eau alcaline, et donne, avec l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et bouillant, une solution brune qui reste limpide par l'addition d'eau ; les haricots jaunes et le tourteau de colza donnent une légumine semblable. Nous ne reproduisons pas tous les résultats analytiques de l'auteur obtenus avec la légumine des différentes variétés de pois et de haricots.

Voici la moyenne, déduction faite des cendres qui y existent dans la proportion de 1,5 à 3,5 p. °/₀ :

	Légumine des pois, vesces lentilles, etc.	Légumine des haricots.
Carbone	51,48	51,48
Hydrogène	7,02	6,96
Azote	16,77	14,71
Oxygène	24,33	26,35
Soufre	0,40	0,45
	100,00	100,00

Existence de l'acide phosphorique dans la légumine. — Les recherches de l'auteur, de même que celles de M. Norton et de M. Voelcker, conduisent à admettre que la légumine contient en combinaison de l'acide phosphorique, indépendant des cendres, et que c'est lui qui communique à la légumine sa réaction acide; cet acide n'est pas enlevé par les lavages et n'est pas précipité dans les solutions de légumine par la magnésie, on ne le retrouve qu'après incinération. Nous sommes obligés de renvoyer le lecteur au Mémoire original pour les considérations auxquelles il est conduit ainsi que pour la discussion des analyses précédentes de la légumine.

Propriétés et réactions de la légumine. — La légumine sèche, récemment préparée, est à peine soluble dans l'eau; bouillie avec de l'eau, elle devient insoluble dans les alcalis et dans les acides. Sèche, elle se dissout dans la potasse étendue et même dans une solution de phosphates alcalins. Cette solution est généralement jaunâtre. Elle se dissout dans une grande quantité d'acide acétique fort. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une liqueur brune qui devient jaune ou rougeâtre par l'addition d'eau; traitées de même, la gliadine, la mucédine et la fibrine du gluten donnent une solution incolore ou légèrement rougeâtre.

L'acide sulfurique la transforme à l'ébullition en produisant, outre de la benzine et de la tyrosine, de l'*acide légamique*, mais point d'*acide glutamique*.

Ces caractères distinguent la légumine de la caséine du gluten, que l'auteur a nommée *paracaséine* ; ces deux matières peuvent être considérées comme constituant la *caséine végétale* sous deux modifications particulières.

Sur les produits de décomposition de la légumine et de la conglutine (matière protéique du lapin) par l'acide sulfurique, par M. H. RITTHAUSEN (1).

L'auteur a traité à l'ébullition la conglutine par 3 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'eau, puis il a séparé l'acide sulfurique par un lait de chaux, précipité l'excès de chaux dans la liqueur filtrée par l'acide oxalique; enfin, précipité l'excès de ce dernier par du carbonate de plomb et traité la liqueur filtrée par de l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée ayant été évaporée, dépose d'abord de la tyrosine, puis de la leucine, et enfin un mélange d'un composé cristallin et d'un composé amorphe; ce mélange étant lavé à l'eau tiède qui dissout un peu de la substance amorphe, donne une poudre blanche cristalline qui, recristallisée dans l'eau bouillante, se présente en cristaux transparents très-brillants, qui constituent de l'acide glutamique (2)

$$\text{Ꞓ}^5H^9Az\text{Ɵ}^4.$$

Les eaux-mères de l'acide glutamique contiennent un autre acide identique avec celui que fournit la légumine, ainsi qu'un autre corps analogue à la leucine, mais non identique avec elle, qu'on obtient également par le traitement du gluten et qui renferme :

$$\text{Ꞓ}^4H^7Az\text{Ɵ}^2 \text{ ou } \text{Ꞓ}^8H^{15}Az^2\text{Ɵ}^4.$$

La légumine, traitée de même, donne, après la tyrosine et la leucine, une masse visqueuse, jaunâtre, qui, desséchée dans un courant d'hydrogène, renferme C = 44,42; H = 15,66; ce produit, traité par la baryte, donne un précipité visqueux, d'un aspect soyeux, qui constitue un sel barytique renfermant un acide azoté évidemment identique avec celui fourni par la conglutine. Cet acide, isolé de son sel de baryte, se dépose en gros mamelons amorphes, d'une saveur acide, très-soluble dans l'eau; sa composition est celle de l'acide succinamique

$$2(\text{Ꞓ}^4H^7Az\text{Ɵ}^3) + 1/2H^2\text{Ɵ}$$

de Laurent et Gerhardt, inconnu à l'état de liberté, mais son équivalent, d'après l'analyse du sel barytique, est double, c'est-à-dire

$$\text{Ꞓ}^8H^{14}Az^2\text{Ɵ}^6;$$

l'auteur lui donne le nom d'*acide légamique.*

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 233 (1868), n° 4.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 119 (1867).

Sur l'acide glutique, dérivé de l'acide glutamique,
par M. H. RITTHAUSEN (1).

L'acide glutamique donne, par l'action de l'acide azoteux, un acide $C^5H^8O^5$ homologue de l'acide malique; on fait passer un courant d'acide azoteux dans de l'acide glutamique, on sature par de la craie et l'on obtient le sel de chaux du nouvel acide, insoluble dans l'alcool absolu; ce sel renferme

$$C^5H^6Ca^2O^5 + 1/2H^2O.$$

Le sel de plomb

$$C^5H^6Pb^2O^5 + 1/2H^2O$$

forme un précipité cristallin très-dense, presque insoluble dans l'eau bouillante. Si l'on sature l'acide libre par un excès de carbonate de plomb, on obtient un sel basique tout à fait insoluble. Le sel d'argent $C^5H^6Ag^2O^5 + 1/2H^2O$ forme un précipité caillebotté.

L'acide libre a une saveur très-acide; il reste longtemps visqueux et ne présente des traces de cristallisation qu'après un séjour de plusieurs mois sur de l'acide sulfurique; il est généralement coloré en brun et peut être décoloré par le charbon. L'auteur donne à ce nouvel acide le nom d'*acide glutanique* (*Glutansaüre*).

Sur une méthode de dédoublement des matières protéiques,
par M. W. KNOP (2).

Lorsqu'on coagule le blanc d'œuf par de l'alcool absolu additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, on obtient une masse légère après expression; si l'on agite celle-ci avec de l'alcool absolu mélangé de son volume d'acide sulfurique, on obtient la même coloration violette que produisent les combinaisons de tyrosine avec de petites quantités de chlorure ferrique. Si l'on ajoute l'acide très-brusquement, de manière à produire une forte élévation de température, on obtient une liqueur brune et toute l'albumine se trouve convertie en un autre corps; si cette transformation n'est pas complète, ce que l'on reconnaît à ce que la solution donne avec l'eau ou l'ammoniaque un précipité amorphe blanc, on l'achève par une ébullition de 10 minutes.

La coloration brune de la liqueur paraît due à l'action de l'oxyde ferrique contenu dans le blanc d'œuf sur un produit de dédoublement, car si l'on neutralise la solution par de l'ammoniaque ou du carbonate

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 239 (1868), n° 4.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 242.

de potasse, ou si on la traite par du fer ou du zinc après l'avoir étendue d'eau, elle est à peine jaunâtre. Dans cette réaction, il se forme du sulfate et du sulfovinate d'ammoniaque, de l'acide tyrosisulfurique ou un acide analogue donnant avec les bases des sels incristallisables; d'après l'analyse, ces sels paraissent renfermer de la tyrosine; cette matière azotée peut être précipitée par une base après qu'on a saturé la liqueur sulfovinique par de la chaux.

Dans cette saturation, il se dégage de l'ammoniaque, et, par l'évaporation de la liqueur, il se répand une odeur sulfurée analogue à celle qui se produit lorsqu'on traite l'acétone par de l'acide sulfureux. Il y a probablement formation de carbonate d'éthyle dans l'action de l'acide sulfurique et de l'alcool sur le blanc d'œuf; la quantité d'ammonique formée et celle de la combinaison envisagée comme renfermant de la tyrosine ne correspondent pas au poids d'albumine employée.

En remplaçant l'alcool par de l'esprit de bois, il paraît se former de la méthylamine et la matière azotée se rapproche plutôt de la leucine. Il y a en même temps dégagement d'acide carbonique.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Faits pour servir à l'histoire du sang humain et du sang des vertébrés, par M. F. HOPPE-SEYLER (1).

L'auteur n'ayant observé aucun mouvement dans les globules du sang fraîchement issu de la veine, ni un changement de forme précédant la décomposition, à moins d'une variation de concentration du liquide ambiant, croit pouvoir en conclure à l'absence d'une altération chimique dans les globules par suite de leur mort.

Il prépare les globules purs en opérant de la manière suivante :

Le sang est battu durant 10 minutes avec une barbe de plume, et filtré à travers de la toile de lin lavée et séchée, puis additionné de 10 fois son volume d'une solution contenant 1 partie de solution saturée de sel marin et 9 à 10 parties d'eau distillée. Le liquide est abandonné à 0° jusqu'à ce que les globules se soient déposés. On décante et l'on délaye le dépôt dans une nouvelle quantité d'eau salée.

(1) *Medicin. Chem. Unters. a. d. labor. f. angew. Chem. zu Tubingen*, t. II, p. 169.

On décante de nouveau après repos et ainsi de suite 3 à 4 fois. Les sangs d'homme, de chien, de chat, de cochon d'Inde se prêtent le mieux à cette expérience. Avec le sang des herbivores ruminants le dépôt des globules dans l'eau salée est trop lent. Le dépôt ainsi purifié de serum est additionné d'un peu d'eau et agité avec 5 à 10 fois son volume d'éther, puis abandonné au repos. L'éther décanté renferme de la cholestérine et de la substance phosphorée. Le liquide inférieur contient un précipité floconneux de substances albuminoïdes, quelques cristaux d'hémoglobine et une solution aqueuse d'hémoglobine. Le liquide filtré, abandonné à une basse température avec ou sans addition d'alcool, selon l'origine du sang, se prend en masse cristallines Les cristaux lavés avec un mélange froid de 1 partie alcool et 4 parties d'eau sont exprimés dans du papier, redissous dans 5 à 30 volumes d'eau; on laisse digérer quelques minutes entre 30 et 40°; on filtre, on refroidit à 0° et l'on ajoute 1/4 de volume d'alcool qui reprécipite l'hémoglobine.

Les cristaux desséchés ont donné :

Carbone, 53,85; hydrogène, 7,32; azote, 16,17; soufre, 0,39; fer, 0,43; oxygène, 21,84.

D'après les observations de M. de Lang, les cristaux de l'écureuil sont hexagonaux, ceux du cochon d'Inde sont rhombiques ainsi que ceux de l'homme, du chien et du lapin. Les cristaux du rat sont semblables à ceux du cochon d'Inde.

L'auteur a étudié le pouvoir absorbant d'une solution filtrée d'hémo, globine; il arrive entre autres à ce résultat que, malgré les diversités de forme, les hémoglobines de différents sangs sont optiquement identiques et renferment par conséquent toutes le même atome complexe optiquement actif. M. Hoppe-Seyler lui donne le nom d'*oxyhémoglobine* sans prétendre pour cela que cette espèce de radical est réellement insoluble.

On prépare la combinaison de l'hémoglobine avec l'oxyde de carbone en faisant passer pendant quelques minutes un courant d'oxyde de carbone dans une solution aqueuse d'hémoglobine, on refroidit à 0° et l'on ajoute 1/4 de volume d'alcool, en remuant. Au bout de 24 heure- on obtient des cristaux plus volumineux que ceux d'hémoglobine, moins solubles dans l'eau et l'eau alcoolisée et aussi moins altérables. La forme cristalline de ce composé d'oxyde de carbone est la même que celle de l'oxyhémoglobine pour le cochon d'Inde, l'écureuil et le rat. L'oxygène détruit peu à peu le composé. Sa couleur est plus foncée, plus bleutée que celle de l'oxyhémoglobine; ses solutions absorbent

moins la lumière bleue ainsi que le rouge extrême. Les gaz indifférents paraissent être sans action ; au moins ne modifient-ils pas les apparences spectrales.

D'après les récentes observations de l'auteur qui confirment celles de L. Hermann, l'hémoglobine peut se combiner au protoxyde d'azote.

Le sang défibriné absorbe de 23 à 27,6 p. $^0/_0$ de son volume de ce gaz. Un semblable sang a une action absorbante très-faible pour les parties spectrales entre B et C.

Les apparences spectrales diffèrent en certains points de celles de l'hémoglobine.

En procédant comme il a été dit plus haut pour l'obtention et la recristallisation de l'hémoglobine, mais avec une addition préalable d'acide prussique, on obtient une combinaison cristallisée assez stable d'acide cyanhydrique et d'hémoglobine, qui en apparence ne diffère pas de l'hémoglobine elle-même. Les apparences spectrales sont les mêmes. D'après Breyer, le cyanure de potassium s'unirait aussi à l'hémoglobine.

Note sur le composé phosphoré de l'œuf de poule et de canard, par M. DIAKONOW (1).

D'après les recherches de l'auteur, la lecithine M. de Gobley, ainsi que les composés phosphorés extraits de la vitelline et de l'ichtine, fournissent par l'ébullition avec l'eau de baryte les mêmes produits que le protagon, savoir : l'acide phosphoglycérique, la névrine, des acides gras (acide stéarique) et un acide liquide.

La lecithine et les composés phosphorés obtenus avec la vitelline et l'ichtine renferment deux fois autant de phosphore que le protagon, et représentent, soit des produits distincts ou un mélange de protagon avec un autre composé phosphoré.

Dans tous les cas, le protagon n'est pas le seul produit phosphoré, contenu dans les œufs.

Analyse du lait, par M. TOLMATSCHEFF (2).

L'auteur a analysé les laits de femme, de vache et de chienne par la méthode de M. Hoppe-Seyler (3).

(1) *Medicin. chem. Unters. a. d. labor. f. angew. Chem. zu Tubingen*, t. II, p. 221.

(2) *Medicin. chem. Unters, a. d. labor. f. angew. Chem. zu Tubingen*, t. II, p. 272.

(3) *Handbuch de physio-pathol. Chem. analyt.*, 2e édit., p. 356.

Il a trouvé pour 1000 :

	Caséine.	Albumine.	Graisse.	Sucre.
Vache	35,710	4,485	30,42	51,36
Chienne	47,31	34,795	118,07	32,14

Pour la femme :

Nombre de jours après l'accouchement.	Age.	Couleur des cheveux et constitution.		Caséine, Albumine.	Graisse.	Sucre.
4	23	moy. f.	blonds	41,88	24,71	43,3
6	22	forte;	blonds	20,50	31,77	57,6
15	22	forte;	chatains	20,77	29,39	59,0
36	34	forte;	blonds	11,04	17,13	62,6

On a trouvé dans le lait de la femme 0,0385 p. % à 0,0252 p. % de cholestérine et 0,146 à 0,068 de protagon.

D'après M. Nast, le lait renferme pour 100 parties :

	Caséine.	Albumine.	Graisse.	Sucre.
Chèvre	28,75	1,00	58,75	42,50
	31,50	1,50	58,50	42,80
Vache	11,75	3,25	52,50	42,50
	15,00	3,00	49,50	43,00
	17,00	2,90	48,00	42,95
		3,50		45,00

Sur le protagon, par **MM. Ad. BAEYER** et **Osc. LIEBREICH** (1).

D'après les nouvelles recherches des auteurs, le protagon serait un glucoside. On trouve, en effet, du sucre de raisin parmi les produits de son dédoublement (glycérine, acide phosphorique et une substance cristallisant en fines aiguilles et se gonflant par l'eau en globules).

Pigment des organes respiratoires, par **M. KNAUFF** (2).

L'auteur croit pouvoir conclure de ses expériences que le pigment déposé dans les bronches et les voies respiratoires se compose essentiellement de particules de charbon.

(1) *Virchow's Archiv.*, t. xxxix, p. 183.
(2) *Virchow's Archiv.*, t. xxxix, p. 442.

De l'ozone dans le sang, par M. Alex. SCHMIDT (1).

L'auteur réfute les observations de Pokrowsky sur la non-existence de l'ozone dans le sang. Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur au mémoire original, qui du reste ne renferme pas d'observations capables de jeter un nouveau jour sur cette question obscure.

Des gaz du sang, au point de vue physique et physiologique, et des modifications de l'hémoglobine sous l'influence de divers agents chimiques, par MM. Herm. EULENBERG et VOHL (2).

En chauffant le sang en vase clos jusqu'à coagulation de l'albumine, les gaz, dégagés sous l'influence de la chaleur, sont de nouveau absorbés et l'on peut facilement prouver que l'absorption se fait par la partie solide; car le liquide obtenu par l'expression de la masse n'en fournit pas par la chaleur, tandis que le résidu solide dégage beaucoup de gaz à 100°. Du sang frais défibriné, étant traité par le sulfate de soude, puis filtré, si l'on vient à laver le résidu sur le filtre avec de l'eau distillée jusqu'à élimination de toute trace de matière colorante, ce résidu n'aura pas perdu de son pouvoir absorbant pour les gaz.

Cette expérience tend à prouver que la faculté absorbante pour le gaz que possède le sang à un haut degré ne dépend pas uniquement de la matière colorante.

Sous le nom de *pneumathéomomètre*, les auteurs décrivent un appareil destiné à mesurer la quantité de gaz contenue dans le sang. Le principe de cet appareil est simple; il est fondé sur le fait qu'à 100° le sang laisse dégager les gaz qu'il renferme. Connaissant le volume du sang, celui du gaz, la température et la pression, on a tous les éléments nécessaires au calcul.

Voici maintenant les principaux résultats observés avec cet instrument :

1° Le sang artériel donne toujours une moindre expansion gazeuse que le sang veineux.

100 vol. de sang artériel donnent, à 100°, 77,896 vol. de gaz qui, ramenés à zéro, représentent 54,471 vol.

(1) *Virchow's Archiv.*, t. XLII, p. 249.
(2) *Virchow's Archiv.*, t. XLII, p. 161.

100 vol. de sang veineux donnent, à 100°, 80,315 vol. de gaz qui, ramenés à zéro, représentent 58,739 vol.

100 vol. de sang frais, agités avec de l'oxyde de carbone en excès, donnent 107,359 vol. de gaz qui, ramenés à zéro, représentent 78,585 vol.

100 vol. de sang saturé avec du protoxyde d'azote donnent 118,133 vol. qui, ramenés à zéro, représentent 86,470 vol.

Si l'on absorbe l'acide carbonique en ajoutant un alcali caustique au sang avant de le chauffer pour en dégager les gaz, on trouve :

	Gaz.	
Pour 100 volumes	vol. total à 100°	vol. à 0°
Sang artériel	43,664	31,965
Sang veineux	34,351	25,143
Sang saturé de CO	39,546	28,945
Sang saturé de AzO	66,387	49,006

Il résulte de ces nombres qu'à la température de 34°,5, 100 volumes de sang contiennent :

Sang artériel	61,334	$= 25,331$ (CO^2)	$+ 36,003$	$(O+Az)$
Sang veineux	66,558	$= 38,239$ (CO^2)	$+ 28,319$	$(O+Az)$
1) Sang saturé de CO	88,511	$= 46,910$ (CO^2)	$+ 31,601$	$(O+Az)$
2) Sang saturé de AzO	97,392	$= 42,198$ (CO^2)	$+ 55,109$	$(O+Az)$

1) Les auteurs croient pouvoir conclure de leurs expériences faites avec du sang saturé d'oxyde de carbone que ce gaz ou chasse l'oxygène normalement dissous, ou plutôt forme peu de temps après son absorption une combinaison avec lui (acide carbonique ?).

2) Le protoxyde d'azote est d'abord absorbé purement et simplement, puis il agit peu à peu comme l'oxygène en brûlant du carbone et en formant une quantité équivalente d'acide carbonique. Ce résultat important ressort clairement des nombres trouvés.

Nous ne suivrons pas les auteurs dans les déductions physiologiques et pathologiques qu'ils tirent de ces observations.

Modifications optiques éprouvées par le sang sous l'influence de divers agents chimiques.

Les expériences ont été faites avec le spectroscope de Bunsen, et les indications numériques se rapportent à l'échelle de cet appareil.

Le *sang normal* donne deux bandes d'absorption, l'une mince et bien tranchée au n° 4,5, l'autre plus confuse entre 5 et 6.

Sang additionné d'eau phosphorée. On observe la disparition des bandes. En saturant ce sang avec un alcali et en ajoutant du polysulfure de sodium, on voit apparaître une bande très-obscure entre 4,5 et 5, et une autre plus pâle entre 5,5 et 6.

L'*aldéhyde*, en présence des alcalis, agit comme l'eau phosphorée, et SNa^2 rétablit les deux bandes entre 4,5 et 5, et 5,5 et 6.

Le *ferricyanure de potassium* fait disparaître les bandes primitives et laisse voir une bande intense au n° 3.

L'*oxyde de carbone* ne modifie pas les bandes normales.

SH^2 donne, outre les bandes normales, une bande obscure au n° 3.

AzH^3 affaiblit la bande 4,5, annule celle entre 5 et 6, et fait apparaître une bande au n° 3.

PhH^3 se comporte comme Ph.

CyH ne produit pas d'action. Au premier moment, si le sang saturé de CyH reste quelque temps à l'air, les deux bandes se confondent en une seule.

O. Les deux bandes normales sont très-dilatées.

CO^2 agit comme O.

Az^2O développe les bandes normales.

Pour plus de détails sur l'ensemble de ces phénomènes, nous renvoyons au mémoire original.

Constitution chimique du jaune d'œuf, par M. J. L. PARKE (1).

Le jaune séparé du blanc d'œuf est agité avec de l'éther. Le mélange est abandonné quelques heures à lui-même, on décante ensuite et on répète l'opération jusqu'à ce que le liquide séparé soit incolore. Le résidu est traité par de l'alcool à 50°. On filtre chaud. Les principes albumineux qui restent sur le filtre et les sels sont lavés à l'eau qui sépare les principes solubles. Le résidu est séché et pesé, puis incinéré. Les extraits alcooliques sont distillés et séchés dans le vide. On pèse les résidus et on les fait bouillir séparément avec de la potasse alcoolique pour saponifier les graisses et dédoubler les produits protagoniques.

Cette opération exige au moins 7 heures. L'extrait éthéré saponifié est dissous dans l'eau après distillation de l'alcool; on élimine la cho-

(1) *Medicin. chem. Unters. a. d. labor. f. angew. Chem. zu Tübingen*, t. II, p. 209.

lestérine en agitant avec de l'éther. La liqueur aqueuse est saturée par l'acide chlorhydrique et débarrassée des acides gras devenus libres par agitation avec de l'éther. La liqueur éthérée est évaporée; le liquide aqueux acide est également desséché, et le résidu est fondu avec de la soude et du salpêtre pour le dosage de l'acide phosphorique.

L'extrait alcoolique saponifié est desséché et dissous dans un peu d'eau. Le liquide est neutralisé par ClH; les acides gras sont séparés et pesés directement, et le résidu est dosé au point de vue de l'acide phosphorique. Le tableau suivant donne les résultats obtenus par cette méthode :

	A. Jaune frais.	B. Jaune après 10 jours d'incubation.	C. Jaune après 17 jours d'incubation.
Ext. éthéré, conten.	31,391	23,542	35,417
— cholestérine	1,750	1,281	1,461
— acides gras	25,953	19,560	29,513
— protagon	17,422	13,509	17,981
Ext. alcool., conten.	4,826	4,039	4,516
— acides gras	2,049	2,332	2,746
— protagon (calculé)	10,031	8,019	9,362
— sels solubles	0,353	0,287	0,430
Mat. albumineuses	15,626	14,201	13,942
Sels insolubles	0,612	0,623	0,908
Substances solides (total)	52,808	42,692	55,213

Le résultat le plus frappant qui découle de ces nombres est que dans l'extrait alcoolique le protagon, calculé d'après la dose d'acide phosphorique trouvée, dépasse de beaucoup le poids de l'extrait lui-même. Ce qui conduit à faire admettre l'existence d'un autre produit phosphoré plus riche en phosphore que le protagon lui-même. Ce fait s'accorde avec les observations de M. Diakonow.

Note sur la préparation de cristaux d'hémine et sur l'action de diverses substances sur l'hématine, par M. F. HOPPE-SEYLER (1).

Le sang ou mieux les globules du sang déposés dans une solution étendue de sel sont coagulés par l'alcool ou l'eau bouillante. Le coagulum filtré et humide est additionné d'alcool ordinaire acidulé avec un peu d'acide sulfurique concentré. On laisse digérer à chaud, puis

(1) *Medicin. chem. Unters. a. d. labor. f. angew. Chem. zu Tübingen*, t. II, p. 297.

on filtre. Le liquide brun filtré est traité par une solution saturée d'acétate de soude, puis par du carbonate de soude, jusqu'à ce que la réaction soit faiblement acide. Si l'hématine ne s'est pas convenablement déposée, on ajoute un peu d'eau. Le précipité couleur brun café est filtré, lavé et séché à l'air, et constitue une excellente matière première pour préparer les cristaux d'hémine avec l'acide acétique cristallisable et le sel marin. Il est difficilement soluble dans l'alcool qui a séjourné sur du carbonate de potasse, mais la solution offre les caractères du liquide de Wittich. Les acides moyennement concentrés n'agissent pas sur l'hématine; les alcalis forts et même l'ammoniaque la convertissent, surtout à chaud, en un corps dont les solutions acides, alcalines, ou alcooliques, ont une couleur vert olive sale, et rouge foncé en couches épaisses. Ce corps ne fournit plus de cristaux d'hémine et ne fournit plus avec le sulfure ammonique ou l'oxyde de zinc ammoniacal les apparences spectrales de l'hématine réduite.

Combinaison de sarkosine et de chlorure de zinc, par M. A. BULIGINSKY (1).

L'auteur a obtenu une combinaison cristalline de sarkosine et de chlorure de zinc, représentée par la formule $\text{G}^3H^7AzO^2 + ZnCl$, en mélangeant des solutions alcooliques de sarkosine pure et de chlorure de zinc. On dissout la sarkosine dans un peu d'eau et l'on ajoute 20 à 30 fois son volume d'alcool. Le précipité est souvent sirupeux et ne devient que peu à peu cristallin. 1 partie de ce composé est soluble à froid dans 2660 parties d'alcool absolu. Il est très-soluble dans l'eau et se sépare par l'évaporation de sa solution concentrée en boules compactes formées de prismes à bases carrées, anhydres.

Sur la présence de l'acide phénique dans l'urine, par M. A. BULIGINSKY (2).

Staedeler avait annoncé que l'urine de vache contient normalement de l'acide phénique uni à un alcali (3). L'auteur combat cette opinion et cherche à prouver par des expériences multipliées que cet acide se

(1) *Medicin. chem. Unters. a. d. laborat. f. angew. Chem. zu Tübingen*, t. II, p. 255.

(2) *Medin. chem. Unters. a. d. laborat. f. angew. Chem. zu Tübingen*, t. II, p. 234.

(3) *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXVII, p. 32.

forme par le dédoublement d'un principe particulier, encore indéterminé, contenu dans l'urine normale.

Action du suc gastrique sur quelques fermentations, par M. SEVERI (1).

L'auteur s'est servi alternativement du suc gastrique artificiel préparé par la méthode de Brücke et du suc naturel.

La pepsine pure ou acidulée avec l'acide chlorhydrique n'agit pas sur la fermentation alcoolique. Le suc gastrique frais retiré d'un estomac sain agit en la ralentissant, mais il en faut de grandes quantités pour l'arrêter entièrement. L'influence du suc gastrique se porte sur le ferment et non sur la substance fermentescible. La fermentation lactique n'est ni arrêtée ni ralentie par la pepsine pure ou acidulée ou par le suc gastrique frais. Ce dernier arrête les fermentations putrides sans détruire les vibrions qui, selon M. Pasteur, en sont la cause déterminante; d'où il résulterait ou que ces vibrions ne sont pas réellement les agents provocateurs de la putréfaction, ou que les produits de la putréfaction sont détruits par le suc gastrique au fur et à mesure de leur production.

Préparation de la pepsine pure, par M. W. KRASILNIKOW (2).

On commence par se procurer du suc gastrique en pratiquant une fistule stomacale et en excitant l'organe vide, mécaniquement ou par l'électricité; le suc est filtré, puis soumis à la dialyse après que l'on s'est assuré de l'absence d'albumine. L'acide et les sels passent à travers le septum avec un peu de pepsine. Le liquide qui reste, contenant la pepsine pure, est évaporé dans le vide et desséché.

(1) *Medicin. chem. Untersuch. a. d. laborat. f. angew. Chem. zu Tübingen*, t. II, p. 257.

(2) *Medicin. chem. Untersuch. a. d. laborat. f. angew. Chem. zu Tübingen*, t. II, p. 241.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Vernis pour clichés, par M. WEBER (1).

Bien que les photographes aient déjà à leur disposition bon nombre d'excellents vernis pour protéger les clichés, il peut être bon d'indiquer la composition de celui dont M. Weber donne la formule et qu'il recommande spécialement pour les négatifs transparents à cause de sa teinte jaunâtre.

En voici la composition :

Gomme laque jaune	500 gr.
Alcool	1 litre
Colophane	32 gr.
Térébenthine de vernis	32 gr.

La gomme laque ne se dissout pas complétement. On filtre la partie épaisse et trouble du liquide sur du gros papier à filtrer ; au besoin on y ajoute de l'alcool pour l'éclaircir et on laisse reposer longtemps.

Ce vernis se passe comme les autres sur le cliché légèrement chauffé préalablement.

Collodion destiné aux vues d'intérieur (2).

Alcool	330 gr.
Ether	150 —
Iodure de sodium	2gr,85
— d'ammonium	2 85
Bromure de sodium	2 85
Chlorure de magnésium	2 85
Coton, 0gr,10 p. $^0/_0$ de plus que pour le collodion à portrait.	
Esprit de naphte pur, 15 gr. pour 480 gr.	

Une plaque préparée avec ce collodion et dont les bords ont été cirés peut sans inconvénients supporter une exposition de 30 minutes.

(1) *Moniteur de la photographie*, 1er mars 1868.

(2) *Philadelphia photographer*.

Papier destiné aux épreuves amplifiées, par M. DRUMMOND (1).

L'auteur dissout 500 grammes de lait condensé dans 1 litre 500 gr. d'eau, chauffe cette solution jusqu'à l'ébullition et ajoute goutte à goutte 30 grammes d'acide acétique en agitant de temps en temps.

Il a soin de ne pas briser le caillot, et, lorsque le sérum est bien formé, il décante dans une capsule de porcelaine et laisse refroidir. Il filtre avec soin et iodure dans les proportions suivantes :

Iodure de potassium	0gr,445
Bromure de potassium	0, 318
Sérum	31

Cette solution est dissoute et filtrée comme précédemment, après quoi elle est prête à être employée.

Pour cela l'auteur en frotte, à l'aide d'un tampon en molleton de coton toute la surface du papier, en ayant soin de ne laisser aucune partie de cette surface sans la recouvrir de liquide, puis il suspend la feuille pour la laisser sécher à l'abri de la poussière.

Pour la sensibilisation, il emploie la solution suivante :

Eau	100cc
Nitrate d'argent	6gr
Acide acétique	quelques gouttes.

Cette solution peut, comme la précédente, être étendue sur le papier avec un tampon de coton.

M. Drummond développe avec le bain suivant :

Acide pyrogallique	3gr,15
Acide acétique	125cc
Eau	61cc

Et fixe avec :

Hyposulfite de soude	90 gr.
Carbonate d'ammoniaque	15 —
Eau	750 —

Il convient d'ajouter de temps en temps un peu de carbonate d'ammoniaque qui tend à s'acidifier.

Pour opérer, on commence par mettre l'image au point, après quoi on sensibilise et on expose humide. Lorsque l'image est franchement

(1) *Moniteur de la photographie*, 15 nov. 1867.

visible dans les ombres, on étend la feuille sur une glace et on verse au milieu une petite quantité de révélateur qu'on étend doucement sur toute la surface, soit avec une baguette de verre, soit avec un tampon de coton; l'image se développe lentement. Dès qu'elle a atteint une intensité suffisante, on la plonge dans le bain fixateur et on la frotte avec la paume de la main pour la débarrasser du liquide révélateur. L'épreuve doit séjourner dans ce bain jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute coloration jaune.

M. Drummond indique deux modifications à la formule ci-dessus.

1° Ajouter un peu de citrate de soude, dans le révélateur. On obtient ainsi un ton très-chaud, mais si la quantité de citrate de soude est trop grande, l'impression devient très-lente.

2° Ajouter 90 gr. d'eau pour 30 de sérum ioduré.

L'impression est beaucoup plus rapide, mais l'épreuve est moins bonne.

L'avantage que l'auteur trouve dans l'emploi du lait condensé réside surtout dans la richesse du ton qu'il fournit.

Collodion sec, par M. NEWTON (1).

L'auteur emploie un bon collodion bromo-ioduré.

Il sensibilise la plaque et la lave de la manière ordinaire, puis la place pendant quelques minutes dans une solution d'eau légèrement salée, enfin il la rince à l'eau.

Il la traite alors de la manière ordinaire par la solution suivante :

Eau	100
Tannin	2
Acétate de morphine	0,30

Les plaques préparées de cette manière se conservent aussi bien que celles au tannin, de plus, dit M. Newton, elles sont 8 fois plus sensibles que celles-ci, c'est-à-dire presque aussi sensibles que celles préparées au collodion humide.

Avant de développer, il faut humecter la couche impressionnée avec de l'eau pure, puis la couvrir d'une faible solution d'argent et se servir du révélateur au fer.

(1) *Moniteur de la photographie*, 1er janv 1868.

Formule d'un collodion de bonne conservation, par M. J. LAUD (1).

Collodion normal renfermant 3/5 en volume d'alcool pur	31cc,10
Bromure de magnésium pur	0gr,194
Iodure de cadmium pur	0gr,291

Ce collodion, dit l'auteur, réunit les qualités suivantes : grande stabilité, sensibilité considérable, fluidité très-caractérisée, vigueur.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Désinfection du sulfure de carbone, par M. MILLON (2).

Le sulfure de carbone peut être complétement débarrassé de son odeur désagréable, si on le mélange avec moitié de son volume de lait de chaux et qu'on le distille à une douce température. Les vases dans lesquels on recueille le produit de la distillation doivent être absolument propres, car la moindre trace du sulfure ordinaire communique au sulfure distillé une odeur désagréable. Par ce traitement, le sulfure de carbone devient presque complétement inodore; il ne possède plus qu'une très-faible odeur, rappelant le chloroforme : dans cet état, il peut parfaitement servir au dégraissage.

La chaux peut être remplacée par de la litharge, ou par du cuivre, du fer ou du zinc; du reste, une agitation convenable avec ces différents corps suffit déjà pour désinfecter partiellement le sulfure de carbone.

On peut le conserver indéfiniment dans cet état de pureté : au bout de quelque temps, il se colore, il reprend de l'odeur et laisse un résidu par l'évaporation; mais on peut obvier à ces inconvénients en laissant dans les flacons qui le renferment quelques copeaux de cuivre, de zinc ou de fer, ou enfin de la litharge (3).

(1) *The Photographic News*, 13 mars 1868.

(2) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 14, p. 234.

(3) On a déjà indiqué, il y a longtemps, l'emploi de l'hydrate de plomb pour débarrasser le sulfure de carbone de la partie la plus fétide de son odeur. M. Cloëz a indiqué dans le même but l'emploi du bichlorure de mercure en poudre. Il ne semble pas, néanmoins, qu'on l'ait obtenu dans un état de pureté aussi complet que M. Millon. Ch. L.

La magnésie employée comme substance réfractaire, par MM. TESSIÉ DU MOTAY et MARÉCHAL (1).

La magnésie peut être aisément moulée ou comprimée; mais dans quelque condition qu'on se place, que les moulages soient faits à sec, à l'état humide, ou en présence d'acide borique, de borax, de silice, d'argile, etc., on n'est jamais arrivé, même avec les feux les plus intenses, à faire perdre à la magnésie sa nature terreuse et à atteindre son maximum de densité, de cohésion et de dureté.

Mais il n'en est plus de même lorsqu'on soumet la magnésie à l'action du mélange d'hydrogène et d'oxygène; dans ces conditions, elle devient semi-pâteuse, et transparente comme la porcelaine. Elle a atteint alors son maximum de densité et possède des propriétés qui la rendront précieuse comme substance réfractaire; les changements les plus brusques de température n'exercent aucune influence sur elle.

On l'utilisera avec avantage pour la fabrication des briques, des cylindres, des soles de fourneaux, des creusets, etc., pour la fusion du platine, du fer, de l'acier, etc.

On arrive à des résultats analogues, mais cependant moins bons, avec un mélange d'air et d'oxygène, ou avec de l'air comprimé à 1 ou 2 atmosphères.

Procédé pour retirer le cuivre du résidu des pyrites, par M. HENDERSON (2).

Le cuivre contenu dans les pyrites de Huelva en Espagne, qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique dans diverses maisons de Glasgow, notamment celle de MM. Ch. Tennant et C[e], est depuis quelques années retiré de ces pyrites au moyen du procédé de M. Henderson.

Ces pyrites renferment 2 à 4 p. $^0/_0$ de cuivre ; il faut, pour arriver à l'extraire pousser le grillage assez loin pour que le résidu ne renferme plus en soufre qu'une fois, ou tout au plus une fois et demie le poids du cuivre. Le minerai grillé est alors additionné de 10 à 20 p. $^0/_0$ de sel marin et chauffé dans des moufles : tout le cuivre se trouve ainsi transformé en composés volatils ou solubles dans l'eau; les premiers sont recueillis dans un condensateur rempli de coke, les autres sont extraits

(1) Brevet n° 79117.
(2) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 16, p. 156.

par des lavages à l'eau. — Ce procédé est si avantageux qu'on a pu retirer, dans le courant d'une année, toute la quantité de cuivre que l'analyse avait accusée dans les résidus.

Le point essentiel de ce traitement consiste à diriger le grillage de façon à ne pas laisser d'excès de soufre : les essais qui avaient été faits antérieurement, péchaient en grande partie par là, aussi était on obligé d'augmenter considérablement la durée et la température de la calcination. On avait aussi toujours négligé de condenser les composés de cuivre volatils.

Cuivrage de la fonte, de l'acier et du fer, par M. STOELZEL (1).

Nous avons récemment rendu compte des procédés de cuivrage imaginés par MM. Weil, Graeger, etc.; l'auteur publie le procédé suivant qui donne des résultats très-convenables et très-rapides, lorsqu'il s'agit d'obtenir à la surface d'objets de fonte, de fer ou d'acier, une couche mince de cuivre.

Les objets à cuivrer sont d'abord débarrassés grossièrement de la majeure partie de la rouille qui les recouvre, puis, au moyen d'une brosse très-dure, on les frotte avec de la crème de tartre en poudre, humectée par une solution de sulfate de cuivre; le décapage et le cuivrage s'effectuent dans ce cas, en même temps.

Affinage de l'or, par M. J. B. MILLER (de Sydney) [2].

M. Miller, essayeur à Sydney, débarrasse l'or des métaux qui lui sont mélangés, au moyen du chlore.

L'or, additionné de 0,75 p. $^0/_0$ de borax, est fondu dans un bon creuset, qui a été préalablement plongé dans une solution concentrée de borax et séché; on prévient ainsi les pertes de chlorure d'argent : aussitôt que l'or est fondu, on couvre le creuset de son couvercle et au moyen d'un trou percé dans ce couvercle, on fait plonger jusqu'au fond du creuset un tube d'argile réfractaire; la partie supérieure du tube est mise, par un caoutchouc, en communication avec un appareil à chlore dont le tube de sûreté doit être disposé de telle sorte, que le gaz puisse barboter dans l'or fondu. On fait passer le chlore pendant environ trois heures; de temps à autre on agite le métal en serrant un instant le caoutchouc et le lâchant ensuite brusquement.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 339.

(2) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 24, p. 234.

Après ces trois heures, l'or est à peu près pur; le chlorure d'argent fondu et les chlorures des autres métaux qui souillaient l'or nagent à sa surface. On laisse le tout refroidir jusqu'à ce que l'or se soit solidifié; les chlorures peuvent à ce moment être aisément décantés, le borax, beaucoup moins fusible que ces sels, reste dans le creuset.

On fait refondre l'or et on le coule.

Peinture à l'huile sur le zinc, par M. BOETTGER (1).

On sait que les couleurs à l'huile n'adhèrent pas sur le zinc, spécialement lorsque celui-ci doit rester exposé aux intempéries de l'air. Plusieurs procédés ont déjà été proposés pour remédier à cet inconvénient, mais ils n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

L'auteur recommande de donner au zinc avant la peinture, une couche du mélange suivant :

1 partie de chlorure de cuivre, 1 partie de nitrate de cuivre, 1 partie de sel ammoniac, 64 parties d'eau, 1 partie d'acide chlorhydrique.

Une feuille de zinc recouverte de cette solution, au moyen d'un pinceau, devient immédiatement noire; après 12 à 24 heures, cet enduit a séché et est alors d'un gris sale.

Si l'on applique sur le zinc, ainsi protégé, une couleur à l'huile, elle prendra parfaitement et résistera à toutes les intempéries de l'air : l'expérience faite par l'auteur et prolongée pendant une année entière a donné les meilleurs résultats.

Moyen de protéger le bois contre l'action destructive du chlore, par M. WINCKLER (2).

Un très-bon moyen de préserver contre l'action destructive du chlore les objets de bois, de liége, etc., qui se trouvent en contact avec ce gaz dans les diverses industries des produits chimiques et du blanchiment, consiste à les recouvrir à chaud d'une légère couche de paraffine.

Encre indélébile, par M. PUSCHER (3).

On dissout 4 grammes de noir d'aniline dans un mélange de 15 grammes d'alcool et de 60 gouttes d'acide chlorhydrique concentré :

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 20, p. 196.
(2) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CLXXXVIII, p. 163.
(3) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 21, p. 208.

la solution, d'un bleu foncé, est étendue d'un mucilage chaud fait avec 90 gr. d'eau et 6 gr. de gomme arabique.

Cette encre n'attaque pas les plumes d'acier et n'est altérée ni par les acides, ni par les alcalis concentrés.

Si, au lieu d'étendre la dissolution de noir d'aniline avec de l'eau de gomme, on y ajoute une solution de 6 grammes de gomme laque dans 90 gr. d'alcool, on obtient un vernis noir qui peut s'appliquer sur les métaux, le bois, le cuir, etc., et qui est remarquable par l'intensité de sa couleur.

Note. L'auteur ne dit pas comment il a préparé son noir d'aniline : nous croyons utile de rappeler quelques-unes des formules qui ont été données pour cette préparation :

1° Chauffer ensemble à une douce température : 50 gr. d'aniline, 50 gr. d'acide chlorhydrique, 50 gr. de chlorure de cuivre (D. = 1,44), 25 gr. de chlorate de potassium. (Lightfoot.)

2° Mélanger, puis, après deux ou trois jours de contact, chauffer à l'ébullition : 50 gr. d'aniline, 50 gr. d'acide chlorhydrique, 25 gr. de ferricyanure de potassium, 25 gr. de chlorate de potassium, 2 litres d'eau. (Camille Kœchlin.)

3° Mélanger et laisser réagir à froid : 50 gr. d'aniline, 400 gr. d'acide chlorhydrique, 500 gr. de peroxyde de manganèse pulvérisé, 5 litres d'eau. Lorsque la réaction est terminée, décanter pour enlever l'excès de manganèse et laver. (Dullo.) Ch. L.

Rôle du sel marin dans la mégisserie, par M. KNAPP (1).

On sait que le sel marin et l'alun sont les substances actives de la mégisserie, et l'on a expliqué leur action en disant que par double décomposition il se forme du sulfate de sodium et du chlorure d'aluminium, auquel sont dues les propriétés tannantes de ce mélange. L'auteur a montré cependant, il y a quelques années déjà, que le chlorure d'aluminium est loin de donner des résultats aussi satisfaisants qu'un mélange d'alun et de sel, et que, par conséquent, il fallait attribuer à ce mélange un rôle différent.

De récentes expériences de M. Knapp ont prouvé qu'il ne se forme pas de chlorure d'aluminium dans cette réaction : un mélange de chlorure de sodium et d'alun ne cède, en effet, à l'alcool aucune trace de ce composé, qui est cependant très-soluble dans ce véhicule, ce dont on

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 16, p. 155.

peut s'assurer en ajoutant du chlorure d'aluminium à un pareil mélange et traitant par l'alcool. Il est donc certain que l'alun et le sel marin ne font pas la double décomposition, et qu'il faut chercher ailleurs le rôle du sel marin.

L'auteur établit qu'il agit uniquement en favorisant l'action de l'alun par voie endosmotique. Lorsqu'on plonge les peaux dans la liqueur tannante, elles sont complétement saturées et pénétrées d'eau; cette eau doit être déplacée par la solution d'alun, qui demande à être renouvelée aussitôt après avoir agi, et ceci jusqu'à ce que les pores de la peau soient incapables d'en absorber davantage. L'échange de l'eau et de la liqueur tannante se fait par diffusion, avec d'autant plus de facilité, que les deux solutions présentent entre elles de plus grandes différences chimiques et physiques. On sait qu'à ce point de vue le sel marin agit plus énergiquement qu'aucune autre substance ; il sert donc de véhicule à l'alun, qui pénètre rapidement dans les pores de la peau jusqu'à ce qu'elle soit saturée : de là aussi la nécessité d'employer un grand excès de sel.

Moyen de reconnaître la présence du sucre ou de la dextrine dans la glycérine (1).

Lorsqu'on fait bouillir la glycérine, plus ou moins étendue d'eau, avec du molybdate d'ammoniaque et quelques gouttes d'acide nitrique, on n'observe aucune coloration ; mais si elle renferme du sucre ou de la dextrine, la solution devient bleue.

Pour faire cet essai, on verse dans une capsule 5 gouttes de la glycérine suspecte, 100 à 120 gouttes d'eau distillée, 3 à 4 centigr. de molybdate d'ammoniaque et 1 goutte d'acide nitrique pur (à 25 p. $^0/_0$) ; on fait bouillir 1 minute et demie. La plus petite trace de sucre ou de dextrine est accusée par ce procédé.

Si l'on n'étend la glycérine que de cinq fois son volume d'eau, la réaction n'a pas lieu, parce que, dans ce cas, l'acide nitrique attaque la glycérine et produit un acide organique qui s'oppose à la manifestation de la coloration.

Blanchiment des fils et tissus de lin et de coton à Sohlingen (2).

Nous ne faisons que signaler cet article dans lequel sont détaillés les procédés de blanchiment employés à Sohlingen (Hanovre) : ces procé-

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 21, p. 206.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXIII, p. 329.

dés sont, d'une façon générale et au point de vue chimique, identiques à ceux qui sont employés partout ailleurs et qui ont été maintes fois décrits. Nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

Blanchiment des laines, par **M. Max VOGEL** (1).

La question du désuintage et du blanchiment des laines est toujours à l'ordre du jour et l'on est toujours à la recherche d'agents capables de remplacer avantageusement l'urine putréfiée.

M. Max Vogel rappelle, dans une notice intéressante, que cette question a, dès 1848, reçu une solution complète.

La majeure partie des laines destinées à la fabrication des tapis sont simplement lavées à l'eau, et séchées avant d'être soumises aux opérations de la filature. — Mais beaucoup d'autres sortes de laines sont trop impures pour entrer en fabrication dans de pareilles conditions.

La méthode de dégraissage employée jusqu'en 1848 consistait à traiter ces laines par des bains de savon ou d'urine putréfiée; ce dernier agent est encore employé très-généralement pour les laines destinées à la fabrication des draps.

Les inconvénients inhérents à ce procédé sont nombreux : d'abord c'est une opération des plus répugnantes; en second lieu, il est souvent difficile de se procurer de l'urine en quantités suffisantes, enfin les résultats sont très-variables selon la saison dans laquelle on opère.

Telles sont les raisons qui, depuis longtemps, ont fait rechercher d'autres moyens de blanchir la laine, résultat auquel M. Adolphe Schlieper est arrivé en 1848 : son procédé est non-seulement apte à remplacer les anciens, dans tous les cas possibles, il est encore beaucoup plus économique.

Les premiers essais portèrent sur l'emploi des alcalis : chacun sait que ces agents ne peuvent être employés qu'avec la plus grande circonspection, si l'on ne veut pas altérer la fibre animale : la soude, à une température même très-tempérée, rend la laine dure, la feutre; de plus, elle la jaunit.

L'ammoniaqué et le carbonate d'ammoniaque seuls peuvent se trouver en présence de la laine à une température élevée, sans l'altérer.

M. Schlieper, ayant eu entre les mains une forte partie de laine

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, nº 19, p. 183.

avariée par l'eau de mer, fut amené à examiner l'action du sel marin sur la laine et il constata qu'un mélange de soude et de sel agit d'une façon bien plus avantageuse que la soude seule. Après beaucoup d'essais, il remplaça le sel marin par le sel ammoniac, et il observa alors que la soude perd immédiatement ses propriétés nuisibles pour la laine. Enfin il remarqua que l'oléine ajoutée à ce mélange donne d'excellents résultats, bien supérieurs à ceux que l'on obtient en ajoutant à un pareil mélange du savon d'oléine tout formé. C'est ainsi que M. Schlieper fut amené à composer un mélange de 20 parties de soude, 5 parties d'oléine, 5 à 10 parties de sel ammoniac (les laines fines exigent plus de sel ammoniac que les laines grosses), mélange qui possède la propriété de désuinter parfaitement, tout en conservant à la laine sa souplesse et son brillant.

Les réactions chimiques qui se passent dans un pareil mélange rendent bien compte de ses qualités. Le sel ammoniac, au contact de la soude, donne, naissance à du sel marin et à du carbonate d'ammoniaque : l'oléine est saponifiée par la soude et détermine la formation de bicarbonate de soude. C'est ce qui explique comment on obtient avec l'oléine des résultats supérieurs à ceux que donne le savon d'oléine tout fait; le bicarbonate formé s'oppose, avec le carbonate d'ammoniaque, à ce que la soude exerce une action nuisible sur la laine.

La petite quantité de chlorure de sodium formée paraît également jouer un rôle dans la réaction, car les essais entrepris avec de la soude et du carbonate d'ammoniaque, en place de soude et de sel ammoniac, ne donnèrent pas d'aussi bons résultats. L'urine putrifiée ne remplace pas non plus avantageusement le sel ammoniac.

La température joue un rôle considérable dans le désuintage et doit dépendre tout à fait de la finesse de la laine et de la proportion de sel ammoniac employé : la pratique seule peut donner des indications exactes à cet égard. On ne saurait assez appeler l'attention sur ce fait, que des différences de température très-minimes (3 à 4°) donnent des résultats variables. Telle laine supportera bien 40°, mais elle souffrira à 43°; une autre supportera 37°, mais elle sera altérée à 40°.

C'est probablement cette difficulté de bien établir la température convenable pour telle et telle sorte de laine, qui a jusqu'ici été un obstacle à l'adoption générale du procédé de M. Schlieper.

Sur la paraffine et les bains de paraffine, par MM. BOLLEY et TUCHSCHMID (1).

Les bains de paraffine, qui paraissent devoir remplacer avec tant d'avantages les bains d'huile, ont cependant présenté de sérieux inconvénients dans la pratique. Au bout de très-peu de temps, la paraffine se dénature et se transforme en une matière brunâtre, visqueuse et qui ne devient plus parfaitement fluide.

Les expériences de MM. Bolley et Tuchschmid eurent pour but de rechercher la cause de ces altérations.

On opéra sur une paraffine pure de Weissenfels, fondant à 53°, bouillant vers 300°, et ayant pour composition : carbone, 85,61 ; hydrogène, 14,69, correspondant à la formule

$$ЄⁿH^{2n}.$$

10 grammes de cette paraffine furent chauffés pendant huit jours à 150° c. dans un tube cylindrique en verre. Peu à peu le liquide, qui avait été limpide et incolore, devient brun, diminue presque à moitié de volume par suite d'évaporation et se transforme en une masse poisseuse, épaisse, presque pâteuse. Une quantité plus considérable de paraffine, chauffée à la même température dans une capsule, éprouva une altération analogue, dans un temps beaucoup plus court.

La masse brune, épuisée par l'alcool bouillant, cède une quantité considérable de paraffine non altérée. Le résidu, insoluble dans l'alcool, l'était aussi dans l'éther et dans les acides. Il ne se dissolvait que très-peu dans la benzine et dans des solutions alcalines bouillantes.

Ce résidu constitue une matière brune foncée, molle, élastique à la manière du caoutchouc; à 100°, elle devient gélatineuse, mais sans entrer en fusion proprement dite, même à une température supérieure.

A l'analyse, elle donne les résultats suivants :

	I.	II.	Moyenne.
C	69,99	70,09	70,040
H	10,29	10,18	10,253
O	19,72	19,73	19,725

Il est évident maintenant que l'altération signalée provient d'une absorption notable d'oxygène.

(1) *Schweiz. Polyt. Zeitchr.*, 1868, 2e liv.

L'influence du contact de l'air fut d'ailleurs démontrée en chauffant pendant plusieurs jours la même paraffine à 150-200° dans un tube fermé. Elle n'éprouva aucune altération.

En distillant la paraffine dans une cornue pas trop spacieuse, on n'obtient que fort peu de résidu, et encore moins en opérant la distillation dans un courant d'acide carbonique.

Il en résulte que la paraffine peut très-bien servir comme bain, mais à la condition de le fermer hermétiquement pour empêcher le renouvellement de l'air.

A cette occasion, M. Bolley détermina aussi la chaleur spécifique de la paraffine. Dans trois expériences, on obtint les nombres 0,709, 0,661 et 0,679, dont la moyenne est 0,683.

La chaleur spécifique de la paraffine est donc encore assez élevée, circonstance favorable pour son emploi comme bain à hautes températures constantes.

Quant à la constitution de la paraffine, M. Filipuzzi de Glasgow avait déjà cherché à démontrer, en soumettant une paraffine fusible à 53° à des cristallisations fractionnées et examinant les différents produits, qu'elle est constituée par des substances ayant la même composition, C^nH^{2n}, quoique présentant des points de fusion divers depuis 45-58°.

M. Bolley, frappé de cette circonstance que sa paraffine avait déjà commencé à se vaporiser notablement à 150°, la soumit à une distillation ménagée dans un courant d'acide carbonique desséché.

A 150°, il ne passa que peu de matière, fusible à 43°.

A 200, il en distilla une portion assez notable, fusible 44°,5, tandis que le résidu fondait à 53°,5 ; à 250°, il obtient un produit encore plus abondant, fusible à 45°. Le résidu dans la cornue fondait à 54°.

Mais la moyenne partie distille vers 300°. Cette partie avait pour point de fusion 53°, tandis que le faible résidu brunâtre fondait à 55°.

Le produit obtenu à 150° (point de fusion 43°) renferme :

$$C = 85,20$$
$$H = 14,81$$

correspondant encore à la formule C^nH^{2n}.

M. Bolley en conclut que la paraffine commerciale est constituée par divers hydrocarbures de la série C^nH^{2n}, ayant des points d'ébullition différents et d'autant plus élevés que le point de fusion est lui-même aussi plus élevé.

Il paraîtrait d'après cela que, pour améliorer la qualité des paraffines commerciales, qui fondent à une température un peu trop basse,

on pourrait avoir recours à une redistillation fractionnée, qui en séparerait la partie le plus facilement fusible. Il faut éviter, dans tous les cas, de soumettre inutilement la paraffine pendant un temps prolongé à des températures élevées; celles-ci pourraient provoquer la décomposition de la paraffine et sa dissociation en hydrocarbures isomères à points de fusion et d'ébullition moins élevés, comme cela a été observé pour le cérotène par M. Brodie (1). E. K.

Sur la décoloration du sucre par l'acide sulfureux, par M. E. MONNIER (2).

En faisant dégager du gaz sulfureux dans une chambre contenant du sucre brut, ce dernier est promptement décoloré, les 3/4 de la matière colorante sont détruits sans que le sucre ait été altéré. Après ce traitement, il répand une forte odeur d'acide sulfureux, mais sans qu'il en résulte d'inconvénients pour les opérations du raffinage. L'acide sulfureux provenant de 4 parties du soufre brûlé peut blanchir environ 1000 parties de sucre brut. La combustion s'opère dans un petit four disposé à côté de la chambre dans laquelle est conduit le gaz sulfureux.

L'action décolorante étant terminée, on dissout le sucre brut dans l'eau et on neutralise l'acide sulfureux par une petite quantité de chaux (3 à 4 millièmes du poids du sucre) ou du sucrate de chaux, formé préalablement, en broyant du lait de chaux avec de la mélasse.

M. Monnier s'est assuré que le gaz sulfureux ne convertit aucune portion du sucre de canne cristallisable en sucre incristallisable ou en sucre de raisin.

La quantité de sucre incristallisable fut toujours trouvée exactement égale à celle qui était déjà contenue dans le sucre brut, avant le traitement par le gaz sulfureux (environ 2,15 p. %).

Les effets de ce traitement sont surtout frappants lorsqu'on opère sur des sucres bruts très-colorés; en opérant sur des sucres peu colorés, les effets sont moins sensibles. Dans toutes les expériences, le sucre reste exposé pendant 48 heures à l'action de l'agent décolorant.

E. K.

(1) Brodie, *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXVIII, p. 180.
(2) *Chemical News*, t. XVII, n° 431, mai 1868, n° 441, p. 441.

Sur une cire noire des Indes Orientales, par M. W. G. SMITH (1).

Des échantillons de cette cire, importée de Madras en 1862, se trouvent au musée de matière médicale du Trinity College, à Dublin. Les gâteaux de cire ont deux couches distinctes : la supérieure, d'un noir de jais, présente une fracture conchoïdale et une densité de 0,985; l'inférieure, plus mince, d'un noir brunâtre, est à fracture granulaire et sa densité = 1,062. Le point de fusion de la couche supérieure est à 64°,44 centigr. et ne diffère guère de celui de la cire ordinaire. On croit que cette cire noire provient d'une espèce particulière d'abeilles, probablement d'abeilles noires ayant leurs nids sous terre. L'analyse fut faite de la manière suivante :

La cire fut épuisée d'abord par l'alcool bouillant. Le résidu insoluble brun-noir fut ensuite épuisé par l'éther. Le nouveau résidu traité par le chloroforme, forme immédiatement un liquide opaque, de consistance sirupeuse. Cette matière, chauffée avec un alcali caustique, dégageait de l'ammoniaque.

La solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer une matière colorante brune, facilement soluble dans le bisulfure de carbone, la benzine, le chloroforme et dégageant de l'ammoniaque sous l'influence d'un alcali fixe en fusion. Elle fondait facilement et ne paraissait pas être altérée par une solution alcoolique concentrée de potasse.

La solution alcoolique fortement concentrée laisse déposer, par le refroidissement, de l'acide cérotique. La liqueur, séparée de l'acide cérotique, fournit, par l'évaporation à siccité, la céroléine.

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

	Cire noire.	Cire ordinaire.
Myricine	»	73
Céroléine	15,054	5
Acide cérotique	63,602	28
Matière colorante insoluble dans l'éther	17,088	»
Matière colorante soluble dans l'éther	4,253	»
	99,997	

La myricine, qui dans la cire ordinaire constitue les 3/4 de la subs-

(1) *Chemical New's*, mai 1868, n° 442, p. 250.

tance, paraît être remplacée dans la cire noire par les substances colorantes.

L'auteur n'a pas mentionné si la cire noire peut être blanchie, et n'a pas fourni de renseignements sur la nature des principes colorants. E. K.

Industrie des huiles minérales, par M. JEUNESSE (1).

La fréquence de plus en plus grande des incendies occasionnés par l'emploi des huiles minérales est un obstacle assez sérieux à la consommation de ce produit, qui, convenablement épuré, présente cependant de si grands avantages. Il devient donc indispensable d'adopter des mesures qui permettent d'éviter le retour d'aussi fréquents accidents.

A la vérité, rien n'est plus simple que de s'assurer de l'innocuité des huiles qu'on veut employer : elles ne présentent, en effet, de danger réel que lorsqu'elles sont inflammables à une basse température, et il existe un procédé bien simple pour vérifier si elles se trouvent dans ces conditions : il consiste à plonger une allumette enflammée dans les huiles suspectes; l'allumette s'éteindra au lieu de mettre le feu à l'huile, si cette dernière est de bonne qualité.

Pour les essais plus scientifiques, MM. Salleron et Urbain ont construit un appareil destiné à mesurer la tension de vapeur des huiles minérales (2); la tension de 64 millimètres d'eau doit être adoptée comme limite de celle que doivent posséder les huiles livrées à la consommation publique.

Malheureusement on n'a pas toujours recours à ces moyens d'essai; de là les accidents.

Aux États-Unis, où le pétrole est consommé en énorme proportion, le congrès a édicté une loi très-sévère qui prohibe sur son territoire l'emploi des pétroles dangereux : le pétrole ne doit pas être inflammable au-dessous de 43°,5 (centigr.), c'est-à-dire qu'il ne doit se dégager du pétrole chauffé à cette température aucune vapeur inflammable ou explosible lorsqu'on la mêle avec l'air atmosphérique.

Le résultat de cette loi a été que les habitants des États-Unis se servent sans la moindre crainte des huiles minérales, parce qu'ils savent qu'elles ont subi *l'épreuve américaine.*

Un autre résultat a été le suivant, c'est que les huiles naturelles, ou

(1) *Annales du génie civil,* juillet 1868, p. 493.

(2) *Comptes rendus,* t. LXII, p. 43 (1865).

imparfaitement raffinées, sont mises à bord des navires et viennent s'écouler sur les marchés européens.

En Angleterre, dès 1862, on a adopté un règlement d'après lequel les huiles ne doivent pas être inflammables au-dessous de 37°,5; mais ce règlement est resté à l'état de lettre morte et il est question aujourd'hui d'un nouveau projet de loi d'après lequel le degré d'inflammabilité serait fixé à 43°,5, comme en Amérique.

On a pris pour la fixation de ce degré un moyen terme entre la demande des armateurs qui, intéressés à accroître la consommation des pétroles américains, réclamaient le maintien des prescriptions de 1862 et celle des manufacturiers anglais, producteurs d'huiles de houille, boghead, etc., qui désiraient voir porter ce degré à 55 ou 56°, point auquel ces huiles peuvent sortir victorieusement de l'épreuve.

Si une pareille mesure se généralisait, l'Europe ne serait plus inondée de ces produits dangereux qui, bannis des Etats-Unis, viennent occasionner chez nous dans les ports maritimes et dans l'intérieur, des catastrophes de plus en plus nombreuses. Ch. L.

Sur la gomme du Pérou, par M. LIECKL (1).

Le commerce fournit depuis quelque temps un produit nouveau, connu sous le nom de *gomme du Pérou* et qui est employé comme apprêt ou comme épaississant pour les couleurs d'impression.

La gomme du Pérou est une poudre d'un gris jaunâtre, obtenue par la pulvérisation de la *racine du Pérou*, sur laquelle l'auteur n'a pu se procurer de renseignements positifs. Cette racine a 3 à 6 centimètres de longueur; elle est un peu plus épaisse qu'un tuyau de plume et très-dure; sa couleur est rouge-brun à l'extérieur et blanc-jaunâtre à l'intérieur; elle est sans odeur, et possède une saveur fade d'abord, devenant amère ensuite.

Lorsqu'on met la poudre de cette racine en contact avec l'eau froide, elle se gonfle considérablement et fournit une pâte de la consistance du miel, dont le poids peut aller jusqu'à 18 fois celui de la poudre employée. L'iode et les sels de fer n'y déterminent pas de coloration, ce qui prouve l'absence d'amidon et de tannin. L'alcool extrait de la racine une matière colorante jaune, qu'il abandonne par évaporation, sous forme d'une masse transparente et amorphe. Le mucilage, étendu de beaucoup d'eau et abandonné à lui-même, laisse déposer une poudre

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVIII, p. 507.

(environ 8 à 10 p. °/₀) qui, bien débarrassée des autres matières, ne se gonfle plus même dans l'eau bouillante.

La gomme du Pérou ne paraît renfermer que très-peu d'arabine, car elle se gonfle dans l'acide chlorhydrique et l'eau de sel aussi bien que dans l'eau pure : sa solubilité dans les dissolutions alcalines et acides, et son pouvoir épaississant si considérable, rendent probable l'opinion qu'elle est en majeure partie composée de bassorine.

D'après l'auteur, les essais faits par des imprimeurs ont donné sur l'emploi de la gomme du Pérou les résultats les plus favorables.

Comparée à la gomme arabique, elle possède, sous le même poids, un pouvoir épaississant six fois plus fort; mais il ne s'agit ici que du pouvoir épaississant et non du pouvoir adhésif.

Cette gomme semble se rapprocher beaucoup de la gomme adragante, qui, comme on le sait, renferme également une forte proportion de bassorine; mais elle en diffère, puisque, d'après l'auteur, elle ne renferme pas d'arabine, la gomme adragante en renfermant jusqu'à 50 p. °/₀.

Ch. L.

Fabrication de la paraffine, par M. HÜBNER (1).

Les procédés, généralement employés dans la fabrication de la paraffine, sont les suivants : le goudron (de schiste, boghead, etc.), est soumis à la distillation, et le produit de cette distillation est fractionné en deux portions, la première composée des hydrocarbures liquides, l'autre formée des parties qui devront se solidifier. On peut traiter ces dernières de deux façons différentes : soit les exposer à une température assez basse pour les faire cristalliser; séparer, au moyen de l'hydro-extracteur ou de la presse hydraulique, les hydrocarbures liquides; soumettre le gâteau de paraffine brute à un traitement à la soude caustique, suivi d'un traitement à l'acide sulfurique, distiller de nouveau et décolorer le produit solide de cette distillation, à l'aide d'hydrocarbures liquides; soit les traiter immédiatement par la soude et l'acide sulfurique, puis les distiller, abandonner à cristallisation et soumettre la masse solide à la compression et à purification à l'aide d'hydrocarbures liquides (2).

Ces deux procédés exigent, comme on le voit, deux distillations :

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 28, p. 274.

(2) Fréquemment, au lieu de soude on se sert de chaux; c'est un fait bien établi et qui n'appartient pas à M. Hübner, comme on pourrait le croire par la suite de son mémoire. Ch. L.

or il est reconnu que la paraffine est partiellement décomposée par la distillation ; d'une part, il se forme des hydrocarbures liquides d'une valeur moindre que la paraffine ; d'autre part, des produits, solides à la vérité, mais fusibles à une température plus basse.

L'auteur, pour obvier à ces inconvénients, propose de traiter par l'acide sulfurique le goudron lui-même et non par la masse solide provenant de sa distillation, puis, après décantation, de distiller sur quelques centièmes de chaux vive, qui remplace avantageusement le traitement à la soude, abandonner à cristallisation, comprimer et purifier par les hydrocarbures liquides.

Ce procédé évite donc une distillation, et par conséquent les inconvénients qui y sont adhérents ; il permet d'obtenir : 1° un plus grand rendement en paraffine ; 2° une paraffine beaucoup plus dure que par les anciens procédés.

Autrefois l'obtention des hydrocarbures liquides était le but principal de la distillation des schistes ; mais depuis la découverte des pétroles, la valeur de ces hydrocarbures a considérablement baissé, et c'est actuellement la paraffine qui offre le plus d'intérêt dans cette distillation. Tout perfectionnement, toute augmentation de rendement méritent donc d'être accueillis favorablement. Ch. L.

Purification de l'éther de pétrole (1).

On désigne sous le nom d'éther de pétrole (*Petroleumaether*) les portions les plus volatiles contenues dans ces carbures.

Cet éther brut possède d'ordinaire une odeur extrêmement désagréable, dont on peut le débarrasser, sans distillation, au moyen d'un simple traitement suffisamment prolongé à l'acide sulfurique concentré ; ce traitement doit être suivi d'un ou de plusieurs lavages à l'eau ; puis on dessèche l'éther sur du chlorure de calcium. Ch. L.

Séparation de l'alizarine et de la purpurine, par M. LEITENBERGER (2).

La purpurine se dissout en quantité assez notable dans l'eau chauffée de 25 à 55°, tandis qu'à cette température, l'alizarine y est pour ainsi dire insoluble ; elle ne commence à se dissoudre qu'à 75°.

Pour tirer parti de ces faits, l'auteur traite la poudre de garance

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 26, p. 258.

(2) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 254.

par l'eau et y dirige un courant de vapeur, de manière à atteindre peu à peu la température de 55°, à laquelle il faut maintenir le mélange pendant un certain temps, sans jamais la dépasser : on répète ce traitement jusqu'à ce que les eaux de lavage soient complétement incolores. Pour extraire la purpurine de ces eaux, on y ajoute de l'eau de chaux ou mieux de baryte et on décompose la laque, ainsi préparée, par l'acide chlorhydrique : pour l'avoir complétement pure, et la débarrasser de diverses matières étrangères, il faudrait la dissoudre ensuite dans l'esprit de bois.

La garance, débarrassée de purpurine, doit être desséchée avant l'extraction de l'alizarine, que l'on opère au moyen de plusieurs traitements à l'esprit de bois, dans des appareils chauffés à la vapeur. On retire l'alizarine de sa solution en versant lentement celle-ci dans l'eau et en agitant constamment; il se forme ainsi, d'après l'auteur, un hydrate d'alizarine plus insoluble que l'alizarine elle-même. Le précipité desséché est presque chimiquement pur.

Ce procédé donne 2 à 3 p. 0/0 de purpurine et 4 à 4 1/2 p. 0/0 d'alizarine, du poids de la garance employée. Ch. L.

Emploi du violet-Hofmann en teinture (1).

Ce procédé repose sur l'emploi de l'acide sulfureux. Pour 10 kilogrammes de fils ou de tissus, on emploie 500 grammes de sulfate de sodium ou de magnésium et 500 grammes d'une solution d'acide sulfureux aussi concentrée que possible : on teint à 60-65° (2).

Conservation du sulfate ferreux, par M. WELBORN (3).

Ce procédé très-simple consiste à mettre avec le sel à préserver, un morceau de camphre (enveloppé dans du papier); le sulfate de fer s'est conservé par ce procédé, parfaitement pur, sans trace d'oxydation, quoique le flacon dans lequel il était renfermé ait été fréquemment ouvert.

(1) *Deutsche Industriezeintung*, 1868, n° 25, p. 248.

(2) L'emploi de l'acide sulfureux nous a été indiqué par un manufacturier de Berlin, il y a un an environ, comme favorisant également la teinture au violet de méthylaniline sur laine : il présente, en effet, certains avantages. Ch. L.

(3) *Journal de Chimie médic.*, et *Moniteur scientifique*, 1868, n° 234, p. 669.

Emploi du goudron végétal dans la teinture, par M. LEFORT (1).

M. Pettenkofer a remarqué en 1851 que le vinaigre de bois se colore en violet lorsqu'on l'expose à l'action de l'ammoniaque et du perchlorure de fer. — M. Pauli montra, à la même époque, que cette coloration est due à la présence dans le vinaigre de bois, de l'acide oxyphénique, et cette observation fut plus tard confirmée par M. Buchner.

L'auteur a cherché à appliquer à l'industrie de la teinture et de l'impression la coloration observée par ces divers chimistes : d'après lui, le goudron végétal renferme environ 1 p. $^0/_0$ d'acide oxyphénique; cet acide étant très-soluble dans l'eau, peut facilement en être extrait par ce véhicule; l'eau de goudron additionnée de perchlorure de fer prend immédiatement une couleur vert sale, qui devient violette au contact de la potasse ou de l'ammoniaque.

L'oxyphénate de fer qui se forme dans ces conditions, se fixe sur les fibres végétales et mieux encore sur les fibres animales auxquelles il communique, avec ou sans la présence d'un alcali, une couleur gris cendre très-solide et très-brillante.

Pour teindre, l'auteur propose de mordancer préalablement les fibres textiles dans une solution de perchlorure de fer au vingtième, puis de passer dans de l'eau de goudron, préparée en traitant 1 partie de goudron végétal par 10 parties d'eau à 70°; après quelques heures de contact, on lave et on savonne. Ch. L.

Appareil pour l'essai des huiles, par MM. INGRAM et STAPFER (2).

Au lieu de chercher à se rendre compte de la résistance due au frottement entre deux surfaces lubréfiées avec l'huile dont on veut connaître la qualité, les auteurs sont partis de la loi bien connue que le frottement engendre de la chaleur et ils ont construit un appareil destiné à mesurer la chaleur produite sous une pression et avec une vitesse donnée.

Cet appareil consiste en un arbre supporté à ses deux extrémités et placé sur une plaque : il est mis en mouvement par une courroie correspondant à des poulies, l'une fixe, l'autre folle : le nombre des révo-

(1) *Moniteur scientifique,* 1868, p. 649.

(2) *Annales du génie civil,* juin 1868, p. 435.

lutions est indiqué par un compteur. Contre l'arbre sont appuyés deux coussinets maintenus à la pression voulue par des leviers : sur le coussinet supérieur, est disposé un thermomètre.

Pour estimer la valeur d'huiles destinées à une grande vitesse, on devra imprimer à l'appareil une grande rapidité et charger les coussinets d'un poids léger; au contraire, pour l'essai des huiles destinées à de fortes machines, l'appareil devra marcher lentement et les coussinets seront chargés fortement.

Ces essais doivent être faits par comparaison avec une huile type : pour établir la valeur commerciale d'une huile, par rapport à ce type, on prend des qualités égales, et on fait marcher l'appareil dans les mêmes conditions de température; puis on vérifie, au moyen du compteur, le nombre de révolutions produites. Ch. L.

Industrie de l'oxygène, par M. E. SAINT-EDME (1).

L'auteur résume dans cet article toute l'histoire de l'oxygène et des tentatives qui ont été faites pour produire ce gaz à bon marché : il signale les différents procédés qui ont été découverts dans ces dernières années et dont nous avons donné la description au fur et à mesure de leur apparition.

Passant ensuite aux applications de l'oxygène, il montre l'avenir qui lui est réservé au point de vue de la métallurgie et de l'éclairage.

Nous ne pouvons que signaler cet intéressant article, et renvoyons le lecteur au mémoire original. Ch. L.

Fabrication de la soude, par M. SWAGER (2).

La matière première employée par l'auteur est le chlorure double d'aluminium et de sodium : ce sel fondu et réduit en poudre est projeté, au moyen d'un ventilateur, dans une cornue chauffée à une haute température; on y dirige en même temps de la vapeur d'eau très-surchauffée. Il se produit alors de l'acide chlorhydrique qu'on condense et de l'aluminate de sodium qui, traité par l'acide carbonique, donne, d'une part, du carbonate de sodium, et de l'autre, de l'alumine qui rentre dans la fabrication. Ch. L.

(1) *Annales du génie civil*, juillet 1868, p. 465.
(2) *Annales du génie civil*, juillet 1868, p. 637.

Emploi de l'oxyde de carbone en métallurgie, par M. SCHINZ (1).

L'auteur propose d'injecter de l'oxyde de carbone dans les fourneaux en même temps que l'air, et de diminuer ainsi la quantité d'azote qui, dans les conditions ordinaires, n'intervient pas dans la réaction et n'occasionne que des pertes de chaleur.

Pour produire l'oxyde de carbone, il calcine, dans un four à cornues, de la pierre à chaux avec des combustibles de peu de valeur : l'acide carbonique produit est dirigé dans des cornues placées à la suite des premières et remplies de coke incandescent : l'oxyde de carbone est alors dirigé dans le fourneau après avoir été, ainsi que l'air nécessaire, amené à une température élevée.

La chaux paye largement, d'après l'auteur, les frais de la production d'oxyde de carbone. Ch. L.

Fabrication du borax, par M. JEAN (2).

Le procédé indiqué par l'auteur consiste à remplacer, dans la fabrication du borax artificiel, le carbonate par le sulfure de sodium.

Le sulfure est préparé par la méthode ordinaire, ou en projetant du sulfate de sodium. La partie supérieure d'une cornue verticale, en terre, remplie de coke et chauffée au rouge : le sulfure coule au bas de l'appareil.

On le réduit en petits fragments et on l'introduit dans un sac de toile, qu'on suspend à côté de vases pareils chargés d'acide borique dans un vase clos plein d'eau froide. La réaction ne tarde pas à se manifester; il se produit du borax et de l'hydrogène sulfuré qu'on peut recueillir au moyen d'une tubulure et utiliser par un des procédés connus.

On peut faciliter la réaction en chauffant l'eau du réservoir.

Ch. L.

(1) *Annales du génie civil,* juillet 1868, p. 535.
(2) *Annales du génie civil,* juillet 1868, p. 534.

ERRATUM. — Juillet 1868.

Page 63, ligne 16 : *dirigés* au lieu de *divisés.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la transformation directe du gaz des marais en carbures plus condensés, par M. BERTHELOT.

I. Toutes les fois que le gaz des marais prend naissance à une haute température, soit par synthèse, soit par analyse, sa formation est accompagnée par celle du gaz oléfiant et des carbures condensés $C^{2n}H^{2n}$. Pour interpréter ces résultats, j'avais admis jusqu'à présent qu'une portion du gaz des marais se condense à l'état naissant, ou, pour mieux dire, se combine à une portion du même carbure, avec perte d'hydrogène. Ainsi se forme d'abord l'éthylène

$$C^2H^4 + C^2H^4 - 2H^2 = C^4H^4 = C^2H^2(C^2H^2),$$

lequel agit à son tour sur le gaz des marais pour engendrer le propylène

$$C^2H^4 + C^4H^4 - H^2 = C^6H^6 = C^2H^2(C^4H^4),$$

puis le butylène

$$C^8H^8 \text{ ou } C^2H^2(C^6H^6), \text{ etc.}$$

Je vais établir par des expériences directes que le gaz des marais libre possède les propriétés que j'avais attribuées à ce carbure naissant.

Pour s'en assurer, il suffit de faire passer très-lentement le gaz des marais, soigneusement purifié (1), à travers un tube de porcelaine chauffé à une température rouge modérée : une quantité notable de gaz oléfiant et de carbures homologues plus condensés, tels que le propylène, prennent alors naissance. Ces carbures ont été recueillis sous forme de bromures (2); chaque bromure a été isolé par des distillations; puis j'ai régénéré chaque carbure en nature, par la réaction de l'iodure de potassium, de l'eau et du cuivre, conformément à la méthode que j'ai donnée il y a douze ans (3). L'éthylène est le plus

(1) Par les réactions successives de l'eau, du brome, de la potasse et de l'acide sulfurique concentré.

(2) Après avoir, au préalable, purgé les gaz d'acétylène.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 54 (1857). — Avec l'iodure de potassium et l'eau *seulement*, sans aucun métal, je rappellerai qu'on

abondant des carbures $C^{2n}H^{2n}$, formés par la condensation du gaz des marais.

J'ai cru utile de reproduire cette expérience avec un gaz des marais préparé à basse température et dont la pureté fût plus assurée que celle du gaz des acétates. J'ai donc préparé ce gaz au moyen de l'éther méthyliodhydrique, C^2H^3I, et conformément à la « méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques » que j'ai publiée il y a dix-huit mois (1). La réaction de l'acide iodhydrique sur cet éther commence entre 150 et 200°. Vers 200°, elle peut être rendue complète, mais seulement au bout de cinquante à soixante heures. Vers 270°, elle s'effectue en quelques heures :

$$C^2H^3I + HI = C^2H^4 + I^2.$$

J'ai préparé ainsi plusieurs litres de gaz des marais très-pur et j'ai reproduit avec ce gaz la formation des carbures $C^{2n}H^{2n}$. La proportion de l'éthylène régénéré en nature de son bromure s'est élevée à plus de 10 centimètres cubes par litre de gaz des marais employé, et cela malgré les pertes considérables entraînées par la purification dudit bromure.

Ainsi le gaz des marais libre, C^2H^4, donne naissance aux divers carbures polyméthyléniques,

$$(C^2H^2)^n;$$

j'ai établi précédemment qu'il donne aussi naissance aux divers carbures polyacétyléniques,

$$(C^4H^2)^n,$$

et aux carbures qui en dérivent par perte d'hydrogène. Ces carbures de plus en plus condensés, de moins en moins hydrogénés, se produisent dans la destruction de la plupart des composés organiques : ils sont les termes successifs de cette *décomposition par condensation moléculaire*, caractéristique des substances organiques et dont les corps humoïdes et charbonneux représentent les résultats extrêmes (2). Ce sont là des phénomènes typiques, d'autant plus intéressants, qu'ils se développent ici suivant une loi régulière et aux dépens du gaz des marais, c'est-à-dire du plus simple de tous les carbures d'hydrogène.

obtient l'hydrure d'éthylène, et cette réaction est aussi générale que celle qui repose sur l'emploi du cuivre.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2e sér., t. VII, p. 55 (janvier 1867) ; et surtout, t. IX, p. 8.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VI, p. 285.

II. On vient de rappeler la formation de l'acétylène aux dépens du gaz des marais :

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2.$$

Cette formation est en relation avec celle de l'éthylène. En effet, l'éthylène se décompose partiellement au rouge en acétylène et hydrogène ;

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2 ;$$

réciproquement l'acétylène et l'hydrogène naissants, et même ces corps libres, reproduisent de l'éthylène. Entre ces trois gaz il se produit au rouge une sorte d'équilibre, analogue à celui des réactions éthérées, et qui subsiste, tant qu'il n'est pas troublé par le progrès plus lent des condensations moléculaires.

Ces notions conduisent encore à admettre l'existence de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, dans les mêmes milieux. En effet, j'ai trouvé (1) que l'hydrure d'éthylène se forme par la réaction directe de l'éthylène et de l'hydrogène libre,

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6 ;$$

réciproquement l'hydrure d'éthylène libre se décompose en partie en hydrogène et éthylène : entre ces trois gaz, il se produit au rouge un équilibre comparable à celui des réactions éthérées. J'ai été ainsi conduit à chercher si le gaz des marais libre engendrerait par sa transformation l'hydrure d'éthylène. Quoique la recherche d'une petite quantité de ce carbure soit beaucoup plus difficile que celle de l'éthylène ou de l'acétylène, je crois cependant avoir réussi à en démontrer l'existence, en tirant parti de la solubilité de l'hydrure d'éthylène dans l'alcool, solubilité triple de celle du gaz des marais. A cet effet, j'ai saturé plusieurs litres d'alcool avec les gaz de la réaction ; j'ai dégagé, par ébullition, la partie dissoute ; je l'ai traitée de nouveau par une quantité d'alcool insuffisante pour tout dissoudre ; j'ai fait bouillir encore et j'ai répété jusqu'à cinq fois cette série d'opérations, jusqu'à ce que le dernier gaz obtenu fût réduit à quelques centimètres cubes.

D'après l'analyse, ce dernier gaz était formé de 7,5 d'hydrure d'éthylène et de 92,5 de gaz des marais.

Ainsi la transformation du gaz des marais libre fournit de l'hydrure d'éthylène

$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^2 = C^4H^6 = C^2H^2(C^2H^4).$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. v, p. 405, et t. vi, p. 273.

Elle donne donc naissance aux trois carbures qui renferment 4 équivalents de carbone :

Acétylène	$(C^2H)^2$ ou C^4H^2
Ethylène	$(C^2H^2)^2$ ou C^4H^4
Hydrure d'éthylène	$(C^2H^3)^2$ ou C^4H^6

et ces carbures sont liés entre eux et à l'hydrogène par des relations d'équilibre telles, que la formation de l'un quelconque de ces gaz a pour conséquence la formation des deux autres.

III. Ces mêmes considérations d'équilibre, fondées sur la réciprocité des réactions, expliquent pourquoi le gaz des marais, dirigé à travers un tube rouge, ne se décompose que partiellement, en fournissant des carbures condensés. Il ne s'agit point ici d'une réciprocité immédiate, telle que celle de l'hydrure d'éthylène avec l'éthylène et l'hydrogène, mais d'une chaîne fermée de réactions, dont j'ai observé par expérience tous les anneaux séparément. Voici quelle est cette chaîne remarquable :

1° Le gaz des marais se transforme en hydrure d'éthylène et hydrogène. La réaction inverse n'existe pas; mais

2° l'hydrure d'éthylène pur se décompose en partie en gaz des marais, acétylène et hydrogène

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2.$$

J'ai montré ailleurs que cette réaction est le type de la transformation pyrogénée des carbures d'hydrogène dans leurs homologues inférieurs. Dans le cas présent, elle reproduit le gaz des marais et l'acétylène.

3° Or cet acétylène tend à reformer d'abord de l'éthylène avec l'hydrogène, puis de l'hydrure d'éthylène; d'où résultent deux nouvelles réactions et leurs réciproques.

Ce qui fait en somme un système de six réactions, opérées entre cinq corps, savoir : le gaz des marais, l'hydrure d'éthylène, l'éthylène, l'acétylène et l'hydrogène. En vertu de ces réactions, l'existence simultanée de l'hydrogène et de l'un quelconque desdits carbures a pour conséquence nécessaire l'existence de tous les autres.

J'ai cru devoir développer cette chaîne de réactions, afin de montrer comment on peut expliquer, par des jeux directs d'affinité, les équilibres complexes qui se manifestent dans les gaz et vapeurs organiques, sous l'influence d'une haute température.

Sur les hydrures des carbures d'hydrogène (série styrolénique), par M. BERTHELOT.

I. Un grand nombre de carbures peuvent être combinés avec l'hydrogène lui-même. Deux ordres d'hydrures prennent ainsi naissance. Les uns, tels que l'hydrure d'éthylène et en général les hydrures $C^{2n}H^{2n+2}$, sont des *hydrures absolument saturés*, incapables d'être unis intégralement avec une nouvelle proportion d'hydrogène. Les autres, au contraire, tels que les hydrures de styrolène, de naphtaline, etc., sont des *hydrures relativement saturés*. Ils se comportent d'ordinaire comme des carbures complets; mais ils sont susceptibles, dans certaines conditions, d'éprouver une hydrogénation nouvelle, qui les amène à l'état définitif de carbures absolument saturés.

J'ai montré ailleurs (1) que les réactions de ces hydrures relatifs peuvent être prévues par une théorie générale, fondée sur la saturation successive des molécules incomplètes dont la réunion concourt à les former.

Tous ces hydrures, soit relatifs, soit absolus, se préparent par la «méthode universelle d'hydrogénation» que j'ai fait connaître l'an dernier (2). Par cette méthode, j'ai réussi à changer le styrolène, $C^{16}H^8$, d'abord en un hydrure relatif, $C^{16}H^{10}$, puis en un hydrure absolu, $C^{16}H^{18}$. J'ai aussi changé la naphtaline, $C^{20}H^8$, d'abord en des hydrures relatifs, $C^{20}H^{10}$ et $C^{20}H^{12}$, correspondants à ses chlorures; puis en un carbure, $C^{20}H^{14}$; enfin en un carbure saturé, $C^{20}H^{22}$.

La même méthode, appliquée à l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, fournit, suivant les conditions (3) :

1° Un premier hydrure, $C^{20}H^{16}(H^2)$, correspondant au chlorhydrate $C^{20}H^{16}(HCl)$, et que j'appelle *hydrure de camphène*. Ce corps est liquide; il bout vers 165°. Sa stabilité est comparable à celle de la benzine et du toluène : l'acide sulfurique ordinaire ne l'attaque pas à froid; l'acide nitrique fumant le dissout à froid sans l'oxyder et le change en un corps nitré; l'acide sulfurique fumant et tiède le dissout entièrement et

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 72, 75, 77.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. IX, p. 8.

(3) Les résultats relatifs aux hydrures de styrolène et de naphtaline ont été signalés, il y a un an, dans les *Comptes rendus*, et publiés depuis avec détails dans le *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. IX, p. 280 et 287.

Les observations sur les hydrures de térébenthène, indiquées très-sommairement dans les *Comptes rendus*, ont été publiées d'une manière plus explicite dans le *Journal de Pharmacie*, 4e série, t. VI, p. 32 (juillet 1867). Une partie de ces observations a été reproduite tout récemment par M. Weyl, qui ignorait probablement mes publications antérieures.

e change en un acide conjugué, soluble dans l'eau; le brome l'attaque en formant un dérivé cristallisé, etc.

2° Un second hydrure, $C^{20}H^{16}(H^2)(H^2)$, correspondant au dichlorhydrate $C^{20}H^{16}(2HCl)$, et que j'appelle *hydrure de terpilène*. Cet hydrure est liquide; il bout vers 170°. Il est fort difficile de le séparer complétement du précédent; il s'en distingue surtout parce qu'il est beaucoup plus stable. Cependant l'acide iodhydrique à 280° le change en hydrure de décylène, $C^{20}H^{22}$.

3° Un carbure tout à fait saturé, $C^{20}H^{22}$, qui bout entre 155 et 160°, et qui résiste au brome et aux acides sulfurique ordinaire, sulfurique fumant, nitrique fumant, nitrosulfurique, etc.

4° On peut encore obtenir de l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, engendré par un dédoublement sur lequel je n'insiste pas aujourd'hui.

La théorie de toutes ces formations, ainsi que celle des autres réactions du térébenthène, peut être déduite de la constitution de ce carbure, en l'envisageant comme produit par la condensation du méthyléthylacétylène,

$$C^4H^2[C^4H^4(C^2H^2)] \text{ ou } C^{10}H^8.$$

Je reviendrai bientôt sur ce point, en publiant mes expériences sur l'hydrogénation des divers composés camphéniques : térébenthène, térébène, camphène cristallisé, monochlorhydrate de camphène, dichlorhydrate de terpilène, sesquitérébène et ditérébène, cubébène, copahuvène, caoutchouc, gutta-percha, alcool campholique, camphre ordinaire, acide camphorique, alcool mentholique : toutes expériences actuellement terminées. Aujourd'hui, je me propose d'apporter de nouvelles contributions à l'histoire des hydrures relatifs, en exposant mes recherches sur la série styrolénique.

II. J'ai formé le styrolène par synthèse directe, en faisant agir la benzine sur l'acétylène et sur l'éthylène :

$$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8 = C^{12}H^4(C^4H^4).$$

L'éthylbenzine est un autre carbure, formé par M. Fittig, en décomposant par le sodium un mélange de benzine bromée et d'éther bromhydrique : elle peut être envisagée comme produite par la substitution de l'hydrogène, H^2, par l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, dans la benzine, $C^{12}H^4(H^2)$:

$$C^{16}H^{10} = C^{12}H^4(C^4H^6).$$

En comparant cette formule à celle du styrolène, on reconnaît à première vue que l'éthylbenzine peut être regardée comme un *hy-*

drure de styrolène, formé par l'addition de l'hydrogène aux éléments de l'éthylène, inclus dans le styrolène

$$C^{12}H^4(C^4H^4) + H^2 = C^{12}H^4(C^4H^6).$$

On comprend ainsi pourquoi l'éthylbenzine offre les caractères d'un hydrure relatif, au même titre que la benzine elle-même.

J'ai confirmé ces vues théoriques, dans une expérience déjà publiée (1), en transformant le styrolène en hydrure, c'est-à-dire en éthylbenzine.

Pour compléter la démonstration, il reste à faire l'expérience inverse, c'est-à-dire à changer l'éthylbenzine en styrolène. J'ai, en effet, exécuté ce changement par une double voie : tant par la méthode pyrogénée, dont les résultats sont plus directs, mais moins familiers aux chimistes d'aujourd'hui, que par la méthode des réactions indirectes et opérées à basse température.

Mais, avant d'exposer ces expériences, signalons d'autres conséquences de la même théorie générale. Cette théorie indique, en effet, l'existence de toute une *série styrolénique*, correspondant terme pour terme aux dérivés de l'éthylène, et comprenant de même des carbures, un alcool et des éthers. J'ai formé cet alcool et ces éthers au moyen de l'éther styrolbromhydrique, obtenu lui-même par la réaction de la vapeur de brome sur l'éthylbenzine en ébullition. Cet éther fournit ensuite, par double décomposition, les éthers acétique et benzoïque, puis l'alcool styrolénique.

1.	*Styrolène*	$C^{12}H^4[C^4H^4(-)]$,
	Bromure de styrolène	$C^{12}H^4[C^4H^4(Br^2)]$,
	Hydrure de styrolène (éthylbenzine)	$C^{12}H^4[C^4H^4(H^2)]$,
2.	*Ether styrolbromhydrique*	$C^{12}H^4[C^4H^4(HBr)]$.

Liquide pesant, qui distille entre 200 et 210°. Il perd facilement son brome par double décomposition.

3. *Ether styroliodhydrique* $C^{12}H^4[C^4H^4(HI)]$.

Liquide pesant, obtenu par la réaction de l'acide iodhydrique sur l'alcool.

4. *Styrolyle* $[C^{12}H^4(C^4H^5)]^2$ ou $C^{12}H^4\{C^4H^4[C^{12}H^4(C^4H^6)]\}$.

Huile épaisse, volatile vers 300°; obtenue par la réaction du sodium sur l'éther bromhydrique.

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, 2e série, t. IX, p. 277.

5. *Ether styrolbenzoïque* $C^{12}H^4[C^4H^4(C^{14}H^6O^4)]$.

Cristallisé et volatil sans décomposition.

6. *Ether styrolacétique* $C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^4O^4)]$.

Liquide; bout vers 220°.

7. *Alcool styrolénique* $C^{12}H^4[C^4H^4(H^2O^2)]$.

Liquide, doué d'une odeur douce et aromatique; plus dense que l'eau; bout vers 225°.

Au bromure de styrolène répond sans doute un glycol $C^{12}H^4(C^4H^6O^4)$.

Il doit exister encore :

Une aldéhyde	$C^{12}H^4(C^4H^4O^2)$,
Un acide monobasique (l'un des acides toluiques?)	$C^{12}H^4(C^4H^4O^4)$,
Un acide bibasique (probablement l'acide phtalique)	$C^{12}H^4(C^4H^2O^8)$.

Plusieurs corps de cette série semblent exister dans les baumes et autres produits résineux, comme l'attestent la présence du styrolène dans le styrax, sa formation en grande quantité dans la distillation du benjoin et des substances analogues (1), et ses relations avec les composés cinnamiques. Ce carbure me paraît donc jouer un rôle fondamental dans la génération des composés aromatiques naturels.

Il s'agit maintenant de prouver par analyse que l'éthylbenzine représente l'hydrure de styrolène, conformément aux résultats déjà acquis par synthèse. On obtient cette preuve, soit par la méthode pyrogénée et avec le carbure libre, soit par la méthode de la voie humide et avec son dérivé bromé.

Action de la chaleur sur l'éthylbenzine. — La vapeur d'éthylbenzine, dirigée très-lentement à travers un tube de porcelaine que l'on chauffe à une température rouge modérée, se décompose presque en totalité.

1° Le produit le plus abondant de la réaction est le *styrolène* :

$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^4(C^4H^4) + H^2.$$

Sa formation en grande quantité caractérise l'éthylbenzine et la distingue du xylène ou diméthylbenzine, carbure isomérique :

$$C^{12}H^4[C^2H^4(C^2H^4)].$$

En effet, le xylène, dans les mêmes conditions, fournit seulement de faibles proportions de styrolène.

Cette différence s'explique, parce que le styrolène dérive immédia-

(1) Voir plus haut, p. 341.

ment de l'éthylbenzine, au même titre que l'éthylène dérive de son hydrure :

$$\left\{\begin{matrix} C^4H^6 \\ C^{12}H^4(C^4H^6) \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^{12}H^4(C^4H^4). \end{matrix}$$

Or, la transformation de la diméthylbenzine en styrolène exige la métamorphose préalable ou simultanée de deux résidus méthyliques en un résidu éthylique. A la rigueur, cette métamorphose est possible, car j'ai prouvé qu'elle a lieu sur le formène naissant et même sur le formène libre, en engendrant l'éthylène et son hydrure :

$$\left\{\begin{matrix} C^2H^4 + C^2H^4 - H^2 = C^4H^6 \\ C^{12}H^4[C^2H^2(C^2H^4)] \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^{12}H^4(C^4H^4); \end{matrix}$$

mais elle ne s'effectue, soit avec le formène libre, soit avec son dérivé benzénique, que sur une faible quantité de matière.

2° En même temps que le styrolène, quoiqu'en proportion un peu moindre, on obtient de la *benzine* :

$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^6 + C^4H^4,$$

dont la formation s'explique aisément. Rappelons, en effet, que le styrolène et l'hydrogène libres, chauffés au rouge, se changent en partie en benzine et éthylène, et réciproquement : entre ces quatre corps, j'ai reconnu l'existence d'un équilibre comparable à celui des réactions éthérées.

Voilà les produits les plus abondants et en quelque sorte normaux de la décomposition de l'éthylbenzine; mais, de même que dans la plupart des réactions organiques, il se forme aussi quelques produits secondaires, et d'autant plus intéressants qu'ils répondent au changement pyrogéné de la molécule éthylique en molécule méthylique. Tels sont :

1° Le *toluène* ou *méthylbenzine*, $C^{14}H^8$ ou $C^{12}H^4(C^2H^4)$. La proportion de ce corps s'élevait au tiers environ de celle du styrolène dans mes expériences, autant qu'on peut en juger dans des séparations par distillations fractionnées. Cette formation me paraît corrélative de celles de la naphtaline, $C^{20}H^8$, et de l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$, carbures que j'ai également reconnus, et cela en proportions correspondant à celle du toluène :

$$3C^{16}H^{10} = 2C^{14}H^8 + C^{20}H^8 + 3H^2,$$
$$3C^{16}H^{10} = 2C^{14}H^8 + C^{20}H^{10} + 2H^2.$$

Pour comprendre le mécanisme de ces formations, il suffit de se rap-

peler, d'un côté, que l'hydrure d'éthylène au rouge se décompose partiellement en formène et acétylène :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2,$$

tandis que, d'un autre côté, la naphtaline et son hydrure résultent de la réaction directe de la benzine sur l'acétylène :

$$\underset{\text{Acétylène.}}{2C^4H^2} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} = \underset{\text{Naphtaline.}}{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]} + H^2.$$

Ce sont les mêmes réactions qui ont lieu sur les carbures naissants dans la métamorphose de l'éthylbenzine en toluène et en naphtaline :

$$2C^{12}H^4(C^4H^6) = 2C^{12}H^4(C^2H^4) + C^4H^2 + H^2,$$
$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^6 + C^4H^2 + H^2,$$
$$2C^4H^2 + C^{12}H^6 = C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)] + H^2.$$

En faisant la somme des réactions ci-dessus, on trouve :

$$3C^{12}H^4(C^4H^6) = 2C^{12}H^4(C^2H^4) + C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)] + 3H^2.$$

Observons encore que le changement de l'éthylbenzine en méthylbenzine, $C^{12}H^4(C^2H^4)$, est analogue au changement de l'éthylbenzine en acide benzoïque, $C^{12}H^4(C^2H^2O^4)$, par oxydation.

2° Pour compléter la liste des carbures volatils au-dessous de 250° que j'ai reconnus, je signalerai en dernier lieu une petite quantité (le tiers environ du poids du toluène) d'un carbure qui bout entre 135 et 140°, et que j'ai isolé par trois séries de distillations systématiques, combinées avec l'emploi de l'acide sulfurique. Ce carbure offre tous les caractères des carbures benzéniques ; il renferme probablement de l'*éthylbenzine* inaltérée ; mais il contient certainement une forte proportion de *xylène* ou *diméthylbenzine*. En effet, son oxydation par l'acide chromique fournit de l'acide téréphtalique, composé qui caractérise le xylène et qui le distingue de son isomère l'éthylbenzine.

L'action de la chaleur rouge transforme donc une petite portion de l'éthylbenzine en diméthylbenzine, par une sorte de transposition moléculaire, laquelle résulte de la métamorphose d'un résidu éthylénique, dédoublé en deux résidus méthyléniques plus stables :

$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^4[C^2H^2(C^2H^4)].$$

Formation du styrolène par voie humide. — On réalise cette formation au moyen de l'éther styrolbromhydrique, éther qui se prépare par la réaction de la vapeur de brome sur l'éthylbenzine bouillante (1) :

$$C^{12}H^4(C^4H^6) + Br^2 = C^{12}H^4(C^4H^5Br) + HBr.$$

(1) En même temps, il se produit de l'éthylbenzine bromée, $C^{12}H^3Br(C^4H^6)$,

Pour le changer en styrolène, il suffit de lui enlever les éléments de l'acide bromhydrique :

$$C^{12}H^4[C^4H^4(HBr)] - HBr = C^{12}H^4(C^4H^4).$$

La formation du styrolène par cette voie est moins abondante que par voie pyrogénée et au moyen de l'éthylbenzine ; mais elle rentre mieux dans les réactions que les chimistes ont coutume d'employer. Voici dans quelles conditions je l'ai observée :

1° En faisant agir à 180° l'éther précédent sur les sels (acétate ou benzoate alcalins), on obtient une petite quantité de styrolène (et de métastyrolène), en même temps que les éthers styrolacétique et benzoïque, produits principaux :

$$C^{12}H^4[C^4H^4(HBr)] + C^4H^3NaO^4 = C^{12}H^4(C^4H^4) + C^4H^4O^4 + NaBr.$$

Cette réaction secondaire, qui fournit le carbure, se produit sur presque tous les éthers chlorhydriques et bromhydriques des alcools véritables, comme je l'ai observé il y a longtemps (1).

2° Le styrolène apparaît encore comme produit secondaire et en même temps que l'éthylbenzine, dans la réaction du sodium sur l'éther styrolbromhydrique :

$$2C^{12}H^4(C^4H^5Br) + Na^2 = C^{12}H^4(C^4H^4) + C^{12}H^4(C^4H^6) + 2NaBr,$$

réaction dont le styrolyle représente le produit principal.

3° Mais c'est la réaction de la potasse aqueuse sur l'éther styrolbromhydrique, à 180°, qui fournit la plus grande quantité de styrolène :

$$C^{12}H^4(C^4H^4[HBr)] + KHO^2 = C^{12}H^4(C^4H^4) + KBr + H^2O^2.$$

Dans cette circonstance, le carbure est changé d'abord, sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'alcali, en métastyrolène. En distillant le produit hydrocarboné, on obtient au-dessus de 300° un mélange de styrolène régénéré de son polymère, et d'un corps oxygéné (probablement l'éther styrolénique, $C^{32}H^{18}O^2$). On redistille et on obtient cette fois le styrolène avec tous ses caractères.

Les observations qui précèdent ne tarderont pas sans doute à être généralisées, par la préparation du méthylstyrolène et des autres homologues et dérivés du styrolène.

corps isomère, bien plus stable et un peu plus volatil. Ces faits sont parallèles à ceux que l'on a observés dans la réaction du chlore et du brome sur le toluène.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 702.

Sur divers cas de formation du styrolène, par M. BERTHELOT.

Le styrolène est un des produits les plus simples et les plus généraux qui prennent naissance à la température rouge; car il se développe toutes les fois que la benzine et l'éthylène, libres ou naissants, se trouvent en contact à cette température. Le même carbure préexiste dans une substance végétale, le styrax, et il est en relation directe avec l'acide cinnamique et l'essence de cannelle, toutes circonstances qui font pressentir quelque relation entre les réactions pyrogénées et les réactions de la chimie physiologique. Aussi l'étude des matières capables de former du styrolène par leur décomposition me paraît offrir un intérêt particulier.

Tout principe défini, capable de fournir une quantité notable de styrolène, soit par l'action de la chaleur rouge, soit par la simple distillation sèche, doit en définitive dériver de la benzine et de l'éthylène et pouvoir être reconstitué synthétiquement en partant de ces deux générateurs.

Toute matière naturelle capable de fournir le même carbure en forte proportion, dans les mêmes circonstances, doit renfermer quelque principe défini, dérivé de la benzine et de l'éthylène.

C'est ce point de vue qui m'a guidé dans les essais que je vais décrire sommairement.

I. Distillation des baumes et des résines.

J'ai soumis à la distillation sèche, dans une cornue de verre, les corps suivants :

Benjoin, styrax, baume de Tolu, asa fetida, sagapenum, mastic, storax calamite et storax en pains, colophane, myrrhe, baume du Pérou, baume de La Mecque, succin, bitume de Judée, sang-dragon, oliban, opoponax, galbanum, sandaraque, liquidambar.

Je me suis attaché seulement à rechercher le styrolène parmi les produits obtenus. J'en ai opéré la séparation à l'aide de trois et quatre séries de distillations fractionnées, en suivant la marche spéciale que j'ai déjà décrite à plusieurs reprises dans ce Recueil (1). Je n'ai regardé l'existence du styrolène comme démontrée que lorsque j'ai réussi à en constater tous les caractères (2) et spécialement la forma-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 219.

(2) Même Recueil, 2e série, t. VI, p. 294.

tion de l'iodure de styrolène cristallisé au moyen de l'iodure de potassium ioduré.

1. Le benjoin en larmes (Sumatra) a fourni une grande quantité de styrolène (plus de 5 p. %), facile à purifier. Un échantillon de benjoin en sortes en a fourni fort peu et mêlé avec divers carbures, dont j'ai cependant réussi à l'isoler.

2. Le styrax liquide (privé préalablement de styrolène préexistant et d'acide cinnamique) a fourni par distillation une nouvelle proportion de styrolène.

3. Le baume de Tolu a fourni également du styrolène; il était accompagné par divers carbures, dont le plus abondant est identique avec le toluène déjà signalé par M. Deville.

4. Le sang-dragon a fourni une grande quantité de styrolène, conformément aux expériences de MM. Glénard et Boudault d'une part (1), Hofmann et Blyth (2) d'autre part.

5. Le liquidambar, malgré son odeur analogue à celle du styrolène, n'a fourni que des résultats douteux.

6. Le baume du Pérou a été signalé par M. Scharling (3) comme produisant du styrolène. Les carbures et autres corps que j'ai obtenu constituaient un mélange si compliqué que je n'ai pas réussi à en extraire le styrolène avec certitude.

7. Le storax calamite a fourni un carbure très-analogue au styrolène, mais mélangé avec d'autres principes qui ont empêché la formation de l'iodure cristallisé.

Les autres matières n'ont fourni aucun résultat dans la recherche du styrolène.

II. Action de la chaleur rouge sur divers principes.

La formation du styrolène en grande quantité par l'action de la chaleur rouge est propre à manifester la constitution d'un principe organique, en tant que dérivé de la benzine et de et l'éthylène comme le montrent les expériences relatives à l'éthylbenzine. Or on a signalé cette formation du styrolène avec le camphre et l'essence de cannelle. J'ai répété ces expériences et j'ai opéré également sur l'essence de térébenthine.

(1) *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. VI, p. 257 et 260 (1844.) — Ces auteurs avaient obtenu seulement du métastyrolène. Ce sont MM. Hofmann et Blyth qui ont reconnu le styrolène.

(2) Rapport annuel de Berzelius pour 1845, p. 377 (traduction française).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, p. 185.

1. *Essence de térébenthine*, $C^{20}H^{16}$.

L'essence a été dirigée à travers un tube de porcelaine maintenu à une température rouge très-modérée : elle s'est décomposée, avec formation de divers carbures pyrogénés.

J'ai d'abord recherché le styrolène; mais je n'ai pas réussi à l'isoler avec certitude. Son existence est cependant probable, mais en proportion très-faible et trop petite pour conduire à admettre quelque relation simple entre la constitution du styrolène et celle de l'essence de térébenthine.

Ce résultat est confirmé par la faible proportion des carbures éthyléniques absorbables par le brome (2 à 3 centièmes), qui sont contenus dans les gaz de la décomposition.

J'ai examiné les carbures qui ont passé au-dessous de 250°, en redistillant une première fois les produits de la réaction. Ces carbures appartiennent à deux groupes : les uns, altérables par l'acide sulfurique et que j'ai détruits; les autres sont des carbures benzéniques, que j'ai séparés par trois nouvelles séries de distillations fractionnées. J'ai obtenu les corps suivants :

La benzine, $C^{12}H^{6}$, en petite quantité;

Le toluène, $C^{14}H^{8}$, produit principal : j'ai vérifié sa transformation en acide benzoïque par oxydation;

Le xylène, $C^{16}H^{10}$, en proportion notable : j'ai vérifié sa transformation en acide téréphtalique par oxydation;

Le cumolène, $C^{18}H^{12}$, peu abondant : j'ai vérifié la formation du cumolénure de potassium;

Le cymène, $C^{20}H^{14}$, en très-petite quantité.

La naphtaline, $C^{20}H^{8}$, s'est aussi manifestée en quantité considérable, comme il arrive toutes les fois que les homologues de la benzine éprouvent l'action d'une température rouge.

2. *Camphre*, $C^{20}H^{16}O^{2}$.

J'ai fait deux expériences, dont l'une à la température la plus basse possible et dans des conditions telles, qu'une partie du camphre passait inaltérée. Les produits ont été à peu près les mêmes dans les deux cas, savoir : des carbures benzéniques, des carbures altérables par l'acide sulfurique et des principes oxygénés.

Les carbures benzéniques étaient précisément les mêmes qu'avec l'essence de térébenthine et à peu près dans les mêmes proportions : le toluène était le plus abondant.

La recherche du styrolène a fourni des résultats négatifs, bien que ce carbure prenne probablement naissance en très-petite quantité.

Il n'est donc pas permis d'admettre quelque relation simple entre la constitution du styrolène et celle du camphre.

Ce résultat négatif est en contradiction avec un énoncé contenu dans la plupart des Traités de chimie (1), d'après lequel le camphre, dirigé à travers un tube rouge, fournirait du styrolène.

En remontant à l'origine de cet énoncé, j'ai trouvé qu'il résultait de l'interprétation d'une expérience relatée par F. d'Arcet. D'après cet auteur (2), le camphre chauffé au rouge fournit un produit goudronneux, lequel commence à bouillir vers 145°. Le liquide qui distille d'abord, soumis à l'analyse, a donné :

$$C = 92,35 ; \qquad H = 7,65.$$

D'Arcet lui-même n'a tiré de ces chiffres aucune conclusion et n'a indiqué aucun autre caractère du liquide qu'il a obtenu. C'est Gerhardt qui a interprété ces résultats comme se rapportant au styrolène, sans doute d'après le point d'ébullition précité. Mais il est facile de voir que les résultats sont exacts et l'interprétation peu fondée.

En effet le liquide goudronneux fourni par le camphre, dans ma propre expérience, était un mélange très-compliqué. Soumis à la distillation, il a commencé à bouillir vers 160°. Le produit même qui avait passé cette fois entre 160 et 250°, ayant été redistillé, a fourni en premier lieu de la benzine mêlée de beaucoup de toluène : mais même alors cette benzine n'avait commencé à passer qu'à une température de 120°, c'est-à-dire très-supérieure au point d'ébullition normal du carbure pur. S'il en était ainsi, c'est parce que la benzine était retenue par les autres corps auxquels elle se trouvait mélangée. Depuis 120°, le thermomètre a monté presque aussitôt jusqu'à 140°, puis sa marche est devenue plus lente. Il a fallu quatre séries de distillations fractionnées et systématiques pour séparer les produits et pour amener chacun d'eux à son point d'ébullition normal.

Ces faits ne sont donc pas en désaccord avec les observations incomplètes de d'Arcet, qui parle d'une seule distillation. Le liquide qu'il a analysé était évidemment un mélange voisin de la composition de la benzine, laquelle est isomérique avec le styrolène, ces deux corps étant polymères de l'acétylène, $(C^4H^2)^3$ et $(C^4H^2)^4$.

(1) Gerhardt, *Précis de Chimie organique*, t. II, p. 46 (1845). — *Traité de chimie organique*, t. III, p. 374. — Gmelin, Fortsetzung, t. VI, p. 378.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e sér., t. LXVI, p. 110 (1837).

Les détails qui précèdent montrent combien il est périlleux de vouloir tirer parti, par voie de simple interprétation, des expériences exécutées autrefois sur les carbures pyrogénés, à une époque où l'on ne soupçonnait guère leur complexité et où l'on ne connaissait pas exactement les procédés propres à les séparer ou à en vérifier la pureté.

3. *Essence de cannelle*, $C^{18}H^{8}O^{2}$.

On sait que cette essence est constituée principalement par l'aldéhyde cinnamique. D'après M. Mulder (1), elle fournit au rouge un carbure qui a été identifié depuis avec le styrolène.

J'ai répété cette expérience. A la suite de deux séries de distillations fractionnées, la partie volatile au-dessous de 200° s'est trouvée séparée en benzine et styrolène; ce dernier constitue le produit principal. Au-dessus de 200°, on trouve la naphtaline et toute une série de carbures cristallisables.

Ces faits s'accordent avec la constitution de l'aldéhyde cinnamique, puisque l'acide cinnamique résulte de l'union du styrolène et de l'acide carbonique.

Cette expérience est d'ailleurs une nouvelle preuve de l'utilité de la méthode pyrogénée pour établir la constitution des composés organiques. Les résultats de cette méthode ne sont en réalité ni plus compliqués ni moins décisifs que les résultats obtenus par la méthode d'oxydation.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Action d'un courant électrique sur quelques métaux, par M. WOEHLER (2).

La formation du peroxyde d'argent sous l'influence du courant électrique (3) a conduit l'auteur à faire les mêmes expériences sur d'autres métaux.

(1) Voir Gerhardt, *loco citato.*

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 375. Juin 1868.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 235.

Palladium. Ce métal, servant d'électrode positive dans l'électrolyse de l'eau acidulée, se recouvre après quelques heures d'un dépôt presque noir qui est sans doute un peroxyde PdO^2; il dégage du chlore avec l'acide chlorhydrique; il se dissout dans une solution d'acide oxalique avec dégagement d'acide carbonique, en se réduisant à l'état de protoxyde. Il paraît se former plus rapidement dans l'électrolyse d'une solution de bichromate de potasse. En même temps, se dépose au pôle négatif une petite quantité de métal amorphe, presque noir.

Avec le *plomb*, il se forme immédiatement, dans les mêmes circonstances, du peroxyde brun; avec le *thallium*, du peroxyde noir.

L'*osmium* spongieux donne de l'acide osmique OsO^4; si l'on remplace l'acide par de la soude, la liqueur électrolytique se colore en jaune par suite de la dissolution de l'acide osmique formé, tandis qu'il se forme un dépôt de métal réduit sur le pôle négatif. Cette solution n'est pas précipitée par l'acide nitrique, mais seulement décolorée par suite de la mise en liberté de l'acide osmique. Le *ruthénium* pulvérulent se comporte de même; on obtient une solution (alcaline) jaune-orange qui précipite en noir par l'acide azotique, en acquérant l'odeur de l'acide ruthénique.

L'*osmiure d'iridium* au pôle positif, dans une liqueur alcaline, se déco mose immédiatement et la solution se colore en jaune; ici encore le pôle négatif se recouvre de métal réduit. L'acide nitrique donne un précipité noir dans la solution, ce qui indique que l'osmiure d'iridium renfermait du ruthénium. Si l'on traite par l'eau régale l'osmiure d'iridium non décomposé, on obtient une solution verte qui par la chaleur devient jaune-rouge et donne alors avec le sel ammoniac un sel double noir d'iridium.

Détermination des indices de réfraction et des densités de quelques combinaisons halogénées liquides, par M. A. HAGEN (1).

L'auteur s'appuie dans ce mémoire sur les travaux chimico-optiques de M. Landolt (2); il donne une série de déterminations de densités et d'indices de réfractions. Les substances soumises à cet examen ont été préparées ou purifiées par lui avec un grand soin. Les indices de réfraction ont été pris avec de grands spectromètres de Murstein à Goettingen. L'auteur a employé comme source de lumière un tube de Geissler rempli d'hydrogène, et il a observé les indices pour les raies rouge (α), verte (β) et violette (γ).

(1) Voyez surtout *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIII, p. 595.

Nous résumons dans le tableau suivant (p. 355) les nombres qu'il a obtenus :

L'auteur donne une table des équivalents de réfraction des combinaisons décrites, calculés d'après M. Landolt, en multipliant les pouvoirs réfringents

$$\frac{\mu\alpha - 1}{d} \text{ ou } \frac{A - 1}{d}$$

par les poids moléculaires.

En s'appuyant sur les équivalents de réfraction observés par M. Landolt pour l'hydrogène, l'oxygène et le carbone

$$H\alpha = 1{,}30, \qquad O\alpha = 3{,}00 \qquad C\alpha = 5{,}00,$$

M. Haagen déduit des équivalent de réfraction (R) des combinaisons décrites les équivalents de réfraction (r) d'une série d'éléments. Il emploie la formule de M. Landolt

$$R = mr + m'r' + m''r''\ldots$$

où $m m' m''\ldots$ signifient le nombre des atomes qui sont dans la combinaison.

L'auteur compare les nombres obtenus par lui et par M. Landolt avec les équivalents de réfraction trouvés par M. Schrauf (1); il y a, à l'exception du phosphore, une concordance sensible pour les éléments qui ont été examinés à l'état libre; mais l'arsenic et l'antimoine présentent une différence prononcée causée, selon l'auteur, par les difficultés de purification de l'arsénéthyle et du stannéthyle, corps qui ont fourni les nombres de M. Schrauf.

	P	$P\frac{\mu\alpha - 1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	$\frac{\mu\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	Équivalents de M. Schrauf.
Hydrogène	1	1.30	1.29	1.3000	1.2900	1.57
Chlore	35.5	9.79	9.53	0.2758	0.2685	8.58
Brome	80	15.34	14.75	0.1918	0.1844	13.85
Iode	127	24.87	23.55	0.1958	0.1854	23.10
Oxygène	16	3.00	2.90	0.1875	0.1813	3.08
Soufre	32	16.03	14.74	0.5009	0.4606	16.32
Phosphore	31	14.93	14.60	0.4816	0.4710	18.81
Arsenic	75	20.22	18.84	0.2696	0.2512	14.45
Antimoine	122	25.66	»	0.2103	»	»
Carbone	12	5.00	4.86	0.4167	0.4050	4.85
Silicium	28	7.90	7.81	0.2821	0.2789	6.27
Étain	118	19.89	18.64	0.1686	0.1580	23.47
Sodium	23	4.89	4.71	0.2126	0.2048	4.54

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVII, p. 344.

	Points d'ébullition.	Pressions barométriques.	Densités à 20°.	$\mu\alpha$	$\mu\beta$	$\mu\gamma$	A (2)	B
Tétrachlorure de carbone CCl^4 (1)...	75°.5	739.4mm	1.5947	1.45789	1.46753	1.47290	1.44624	0.50491
Chloroforme $CHCl^3$...	60°.5	743.2mm	1.4930	1.44408	1.45294	1.45821	1.43903	0.47415
Chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$...	85°.0	762.7mm	1.2562	1.44201	1.45038	1.45511	1.43484	0.43804
Bromure d'éthyle C^2H^5Br...	40°.2	745.5mm	1.4600	1.42132	1.43074	1.43629	1.40952	0.50416
Bromure d'amyle $C^5H^{11}Br$...	118°.8	752.7mm	1.2045	1.43856	1.44383	1.45294	1.42721	0.48441
Bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$...	131°.6	769.8mm	2.1827	1.53389	1.54311	1.55658	1.51601	0.76429
Iodure de méthyle CH^3I...	43°.7	763.5mm	2.2686	1.52434	1.54243	1.55387	1.50403	0.99484
Iodure d'éthyle C^2H^5I...	73°.0	762.0mm	1.9350	1.50812	1.5244	1.53437	1.48775	0.87775
	72°.2	747.8mm	1.9380	1.50868	1.52509	1.53513	1.48815	0.88444
Iodure d'amyle $C^5H^{11}I$...	147°.0	739.4mm	1.4734	1.48714	1.49923	1.50708	1.47141	0.67172
Sulfure de carbone CS^2...	47°.7	745.5mm	1.2661	1.61736	1.65234	1.67482	1.57199	1.93589
Chlorure de soufre S^2Cl^2...	137°.7	761.4mm	1.4828	1.64368 (3)	»	»	»	»
Chlorure de phosphore $PhCl^3$...	76°.7	745.9mm	1.5774	1.50831	1.52312	1.53449	1.49553	0.54615
Chlorure d'arsenic $AsCl^3$...	128°.0	754.0mm	2.1668	1.5920	1.6123	1.6248	1.5662	1.10325
Pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$...	»	»	1.3461	1.5845 (3)	»	»	»	»
Perchlorure d'étain $SnCl^4$...	112°.0	754.9mm	2.2328	1.5070	1.5225	1.5318	1.48735	0.83712
Chlorure de silicium $SiCl^4$...	58°.0	756.0mm	1.4828	1.4149	1.4200	1.4244	1.4080	0.4224
Chlorure de sodium (4) NaCl...	»	»	2.1543	1.54046	1.55319	1.56056	1.52460	0.67694

(1) C = 12; O = 16; S = 32; Si = 28; Sn = 118.

(2) A, B sont les constantes de la formule de dispersion de M. Cauchy

$$\mu = A + \frac{B}{\gamma^2}$$

calculés par l'auteur d'après indices des raies rouge (α) et violette (γ). Cette formule permet toujours de recalculer les indices des raies particulières (α β γ). λ longueur d'onde de la raie dont il est question, exprimée en 100,000 millièmes du centimètre.

(3) Comme ces chlorures absorbent les raies vertes et violettes, l'auteur n'a pas déterminé A et B.

(4) On a employé un prisme de sel gemme.

Sur l'équivalent du cobalt et du nickel, par M. R. SCHNEIDER (1).

Les nombres trouvés par l'auteur pour les équivalents du cobalt et du nickel (2) [30,015 pour le cobalt et 29,027 pour le nickel] n'ont pas été confirmés par MM. Dumas, Marignac, Russell, qui tous avaient obtenu des nombres intermédiaires et tendant vers l'égalité des deux équivalents.

Le travail de M. Sommaruga (3), qui a trouvé sensiblement les mêmes nombres que l'auteur, l'engage à émettre quelques réflexions sur la méthode employée par M. Russell (4).

Ce chimiste a obtenu ses résultats en réduisant par l'hydrogène les protoxydes de cobalt et de nickel préparés par une calcination prolongée des oxydes supérieurs dans une atmosphère d'acide carbonique. M. Schneider a fait quelques expériences qui lui ont montré que le protoxyde de cobalt obtenu par ce procédé possède toujours la propriété de séparer de l'iode de l'iodure de potassium lorsqu'on le distille avec l'acide chlorhydrique.

Le protoxyde de M. Russell doit donc avoir contenu un peu de sesquioxyde, et par conséquent le nombre obtenu doit être trop petit. Une réduction trop avancée de l'oxyde de nickel, au contraire, aurait amené, d'après M. Schneider, à un nombre trop élevé pour ce métal. L'auteur maintient donc les équivalents qu'il a donnés auparavant.

Sur le poids atomique du lanthane, par M. ZSCHIESCHE (5).

L'auteur a opéré sur un sulfate de lanthane débarrassé de didyme par une méthode qu'il fera connaître ultérieurement ; ce sel ne présentait plus aucune des bandes d'absorption du didyme. L'oxyde de lanthane provenant de ce sulfate ne changeait pas de poids par sa calcination dans un courant d'oxygène, ce qui fait douter l'auteur de l'existence d'un peroxyde de lanthane; de même, il restait inaltéré dans un courant d'hydrogène. Le sulfate était en longues aiguilles blanches, ne perdant de l'eau qu'à 230° et supportant une légère calcination sans se décomposer; au rouge blanc seulement sa décompo-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXX, p. 303.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CI, p. 387.

(3) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 36 (1867).

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 322.

(5) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 174 (1868), n° 11.

sition est complète. C'est ainsi que l'auteur en a fait l'analyse, qui l'a conduit aux chiffres suivants qui sont la moyenne de six opérations :

HO	22,5885
SO^3	33,2533
LaO	44,1251
	99,9669

Le poids atomique de l'oxyde de lanthane déduit de ces résultats est égal à 53,09, et celui du lanthane, par conséquent, à 45,09.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur les periodates, par M. C. RAMMELSBERG (1).

Periodates de strontium. Le sel $SrI^2O^8 + 6aq$ a une réaction acide ; il paraît cristalliser dans le système monoclinique. Le sel $Sr^2I^2O^9 + 4aq$ forme une poudre cristalline. Les autres sels sont analogues à ceux de baryum.

Periodates de calcium. Le sel CaI^2O^8 est difficile à obtenir à cause de sa grande solubilité. $Ca^2I^2O^9 + 9aq$ forme de petits cristaux peu solubles.

Periodates de magnésium. Une solution de magnésium dans un excès d'acide periodique laisse d'abord déposer des sels basiques, puis le sel normal $MgI^2O^8 + 10aq$, qui est soluble et à réaction acide. Le sel qui se sépare d'abord est le sel $Mg^2I^2O^9$, qui se forme aussi lorsqu'on ajoute $NaIO^4$ à une solution de magnésie; il renferme 15aq qu'il perd à 200°. Lorsqu'on sature complétement de l'acide periodique par du carbonate de magnésie, on obtient un dépôt cristallin $Mg^4I^2O^{11}$; ce dernier se forme aussi par double décomposition avec le periodate de potassium $K^4I^2O^9$, mais alors il renferme de la potasse; il cristallise avec 6 ou avec 9aq. Les periodates de magnésium donnent par la calcination un résidu de magnésie et de peu d'iodure.

Periodates de zinc. Lorsqu'on traite l'oxyde de zinc par l'acide periodique en excès, on obtient une poudre blanche qui renferme

(1) *Deutsche Chemische Gesselchs. Berlin*, 1868, p. 131. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 454 (voir la première partie *Bulletin de la Société himique*, nouv. sér., t. X, p. 232.

$Zn^2I^2O^9 + 2aq$. Le sel $Zn^5I^4O^{17} + 14aq$ se forme par le periodate normal de sodium et les sels de zinc.

Periodates de plomb. Le periodate normal de sodium donne, avec les sels de plomb, le periodate $Pb^3I^2O^{10} + 2aq$ qui jaunit par la dessiccation et qui perd 3 1/3 p. % d'eau à 200° en devenant rougeâtre. Il est insoluble dans l'acide periodique.

Le *periodate de cuivre* $Cu^5I^2O^{12} + 5aq$ est un beau sel vert, insoluble. Les sels de manganèse, de ferrosum et de cobalt sont instables; ils se transforment en iodates, tandis que le métal se peroxyde.

Les periodates des métaux monoatomiques sont décomposés par la chaleur en iodure et oxygène. Ceux de Pb, Cu, Cd, etc., laissent un résidu d'oxyde mélangé d'iodure; ceux de Mg, Ni laissent de l'oxyde à peu près pur. Ceux de mercure donnent de l'iode et du métal; ceux d'ammonium sont décomposés brusquement avec production d'iode, d'oxygène, d'azote et d'eau.

L'action de la chaleur sur les periodates tétratomiques est particulièrement à noter. Celui d'argent est le seul qui laisse un résidu exempt d'oxygène; ceux de potassium et de sodium laissent un résidu qu'on peut envisager comme un oxyiodure $R^4(I^2,O)$. Cette décomposition exige une température très-élevée : dans les vases de verre le sel $Na^4I^2O^9$ se trouve converti en $Na^4I^2O^3$. La solution de ce dernier sel donne avec l'azotate d'argent un précipité brun qui est un mélange d'iodure 3AgI et de periodate Ag^5IO^6; les sels de baryte y produisent de même un précipité de periodate basique; l'alcool absolu enlève à ce sel beaucoup d'iodure de sodium, tandis que le résidu, traité par l'eau, donne du periodate $Na^4I^2O^9$ insoluble et une solution renfermant de l'iodate de sodium et de la soude. L'auteur pense qu'il faut envisager le résidu $Na^4I^2O^3$ comme $2NaI + Na^2O^3$, quoiqu'on ne connaisse pas de sesquioxyde de sodium : en présence de l'eau une partie de l'iodure de sodium réagit sur ce sesquioxyde :

$$NaI + 2Na^2O^3 = Na^5IO^6.$$

Le periodate normal de lithium $LiIO^4$, isomorphe avec ceux de Ag, Am, Na est peu soluble; le periodate $Li^4I^2O^9 + 3aq$ l'est encore moins et donne par la calcination de l'iode, de l'oxygène et un résidu

$$LiI + 2Li^2O^3.$$

Le periodate de baryum $Ba^2I^2O^9$ laisse un résidu $Ba^5I^2O^{12}$ qu'on peut envisager comme formé de $BaI^2 + 4BaO^3$; les periodates $Sr^2I^2O^9$ et $Ca^2I^2O^9$ se comportent de même.

Faits pour servir à l'histoire du thallium;
par M. W. GUNNING (1).

L'auteur extrait le thallium des boues des chambres de condensation des fabriques d'acide sulfurique, en les traitant par l'acide phosphorique ou par un mélange de cendres d'os et d'acide sulfurique cette méthode est plus avantageuse que l'emploi de la soude ou l'acide sulfurique étendu, parce que l'on produit un sel plus soluble et qu'on dissout en même temps le thallium qui existe à l'état de peroxyde. On précipite la solution par l'acide chlorhydrique, on filtre le chlorure de thallium qui s'est déposé et on précipite la liqueur filtrée par l'iodure de potassium, après l'avoir traitée par SO^2. Pour transformer le chlorure de thallium en d'autres combinaisons, l'auteur le délaye dans de la soude et fait passer dans le mélange un courant de chlore qui provoque la formation de peroxyde de thallium, qu'on transforme facilement en sulfate thalleux par l'acide sulfureux.

Le chlorure de thallium brut renferme toujours de l'arsenic, probablement, d'après l'auteur, à l'état d'arséniate thallique, car cet arsenic n'est pas chassé à l'état de chlorure par l'action de l'acide sulfurique. La solution sulfurique donne alors par l'hydrogène sulfuré un précipité floconneux rouge, que M. Boettger a regardé comme un persulfure de thallium, mais qui, d'après les expériences de l'auteur, est un sulfarsénite de thallium. Traité par les alcalis, ce précipité rouge fournit du sulfure de thallium noir, tandis que du sulfure d'arsenic entre en dissolution. Lorsqu'on le calcine, il se sublime du sulfure d'arsenic et de l'acide arsénieux, et il reste du sulfure de thallium fondu. La composition de ce précipité correspond à la formule

$$As^2S^3,Tl^2S \text{ ou } TlAsS^2,$$

qui est celle d'un métasulfarsénite. On n'obtient cette combinaison à l'état de pureté que lorsque le thallium est en grand excès. Si l'on emploie de l'acide arsénieux et du sulfate thalleux en quantités équivalentes, on ne provoque la précipitation que d'une partie de thallium; même avec un excès de As^2O^3, le thallium n'est qu'incomplétement précipité, mais le précipité a toujours la même couleur. L'auteur pense que le sulfure de thallium existe sous deux modifications, l'une noire, l'autre rouge et critalline.

On voit par ces faits que l'on ne peut pas séparer l'arsenic de thallium par l'hydrogène sulfuré.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 370.

Recherches sur l'indium, par M. R. MEYER (1).

L'*iodure d'indium*, obtenu par l'action de l'iode sur l'indium, est une masse jaune, très-hygroscopique, facilement fusible en un liquide rouge-brun cristallisant par le refroidissement; on peut le distiller, quoique difficilement, dans un courant d'acide carbonique. Son analyse a conduit à la formule InI^2 ($In = 75{,}6$). L'auteur n'a obtenu le bromure d'indium qu'à l'état impur.

On obtient un chlorure double d'indium et de potassium par l'évaporation d'un mélange de ces deux sels en solution acide. Le sel double se sépare d'abord en tables rhomboïdales qui se transforment peu à peu en prismes à huit pans, ayant pour composition

$$2KCl, InCl^2 + H^2O.$$

On obtient de même un chlorure double ammoniacal

$$3InCl^2, 4AzH^4Cl + 2H^2O,$$

en petits cristaux brillants. L'auteur a observé également un chlorure double d'indium et de lithium, mais trop déliquescent pour se prêter à l'analyse.

Le sulfhydrate de potassium et le monosulfure de potassium donnent dans des solutions d'indium un précipité de sulfure; celui que produit le monosulfure se dissout dans un très-petit excès de réactif en donnant une solution incolore qui n'est pas précipitée par l'acide acétique, qui avec l'acide sulfureux donne un précipité de sulfure d'indium blanc, et avec HCl du sulfure d'indium jaune, soluble dans un excès d'acide. Ce dernier caractère permet de séparer en partie l'indium du fer.

On peut séparer quantitativement l'indium du fer par le cyanure de potassium, qui, à l'ébullition, précipite entièrement l'indium de ses solutions rendues alcalines : on dissout le mélange des oxydes dans de l'*acide sulfurique*, on neutralise par la soude, on fait bouillir et, après le refroidissement, on ajoute un excès de cyanure de potassium qui redissout le fer à l'état de ferricyanure; on étend la solution rouge de 10 fois son volume d'eau et on la porte à l'ébullition, ce qui détermine la séparation de tout l'hydrate d'indium à l'état d'un précipité floconneux dense, facile à filtrer et à laver. Si la solution n'était pas

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 42. — Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 18.

assez étendue, le précipité d'indium serait brun par suite de produits de décomposition de l'acide prussique.

L'auteur appuie cette méthode de deux analyses qui lui ont donné des résultats satisfaisants.

La pesée de l'oxyde d'indium donne de meilleurs résultats lorsqu'il provient de la calcination du nitrate que de celle de l'hydrate; aussi est-il bon de transformer d'abord ce dernier en nitrate.

Sur le fluosilicate de césium, par M. A. PREIS (1).

Le fluosilicate de césium, $CsFl,SiFl^2$, forme un précipité amorphe qui devient peu à peu cristallin; séché à 100°, il est anhydre. En présence de l'alcool, le précipité est immédiatement cristallin mais, en cristaux si petits que leur forme ne peut être déterminée au microscope.

On l'obtient en cristaux plus distincts (octaèdres combinés avec l'hexaèdre) par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante. Sa densité, 3,3756, est très-peu différente de celle du fluosilicate de rubidium. Il est beaucoup plus soluble que les fluosilicates de potassium et de rubidium, il n'exige que 166 parties d'eau à 17° pour se dissoudre, et beaucoup moins à 100°; il est insoluble dans l'alcool fort Chauffé avec du sel ammoniac, il laisse un résidu de chlorure de césium. Traité par la chaux, il se décompose en fluorure de césium, fluorure de calcium et silice.

Sur le fluosilicate de potassium, par M. Fr. STOLBA (2).

Le fluosilicate de potassium gélatineux retient, après qu'il est complétement égoutté, 46 p. °/₀ d'eau; examiné au microscope, il est amorphe, mais quand on l'a arrosé préalablement d'alcool, on voit qu'il est formé de petits cristaux cubiques; il en est de même lorsqu'on l'arrose de pétrole, après dessiccation.

Solubilité dans les solutions salines. — Les sels de potasse en dissolution dissolvent moins de fluosilicate que l'eau pure; ce sel peut y devenir tout à fait insoluble, si la solution saline est très-concentrée. Ainsi le fluosilicate de potassium exige pour se dissoudre à la température ordinaire 10721 parties d'une solution de sulfate de potasse à 1 p. °/₀ et 24000 parties d'une solution à 10 p. °/₀; de même, il ne se dissout que

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 410 (1868), n° 1.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 396 (1868), n° 7.

dans 125000 parties d'une solution d'azotate de potassium à 18,4 p. %, et dans 40000 parties d'une solution de chlorure de potassium à 25 p. %. L'eau pure en dissout 1/833. D'autres sels augmentent au contraire cette solubilité; ainsi il ne faut que 358 parties d'une solution de sel ammoniac à 26 p. % pour dissoudre 1 partie de fluosilicate de potassium.

Solubilité dans les acides. — La plupart des acides, lorsqu'ils ne décomposent pas le fluosilicate de potassium, augmentent sa solubilité; à la température ordinaire, 1 partie de fluosilicate se dissout dans 337 parties d'acide chlorhydrique à 26 p. % et dans 409 parties d'acide à 1,8 p. %.

Les *alcalis concentrés* décomposent à chaud le fluosilicate de potassium en donnant du fluorure et de la silice, mais ce sel se régénère en grande quantité par l'addition d'un acide, surtout si cette addition a lieu avant le refroidissement; il est bon, après cette addition, d'ajouter une solution concentrée d'un sel de potasse, puis de l'alcool.

Action du sel ammoniac. — Lorsqu'on chauffe le fluosilicate de potassium avec du sel ammoniac, il se dégage du fluosilicate d'ammonium et il reste un résidu de chlorure de potassium, avec des traces de silice et de fer (ce dernier provenant du sel ammoniac qui en est rarement exempt). Cette réaction peut être utilisée dans l'analyse.

Action de la magnésie et du carbonate de chaux. — Lorsqu'on fait bouillir le fluosilicate de potassium avec de la magnésie et de l'eau, il y a une décomposition rapide, il se forme du fluorure de potassium, du fluorure de magnésium et de la silice. Il peut arriver qu'en présence d'un excès de magnésie une partie du fluorure de potassium fournisse de la potasse libre. Le carbonate de chaux produit la même décomposition, avec dégagement d'acide carbonique et décomposition partielle du fluorure de potassium par un excès de carbonate de chaux.

Recherches sur le vanadium; par M. H. E. ROSCOE (1).

I. Introduction. La loi de l'isomorphisme est une de celles qui mettent le mieux en évidence les relations intimes des corps simples et de leurs composés. Le vanadium paraissait y faire exception. En effet, M. Rammelsberg, et plus tard M. Schabus, ont démontré l'isomor-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl. t. VI, p. 77 (1868).

phisme de la *vanadinite* avec l'*apatite* $3Ca^3\left\{\begin{matrix}PO^4\\PO^4\end{matrix}\right. + CaCl^2$ (1) la *pyromorphite* et la *mimetése*, quoique, d'après les travaux de Berzelius (2), la constitution des vanadates ait été considérée comme différente de celle des phosphates et des arséniates. Les travaux de Berzelius et, plus tard, ceux de M. Schafarik (3) et de M. Czudnowicz (4) ont assigné à l'acide vanadique la formule VO^3. Il résulte de là, ou que la loi de l'isomorphisme est en défaut, ou que l'acide vanadique anhydre a pour formule V^2O^5, correspondant à celle des anhydrides phosphorique et arsénique.

Les conclusions de Berzelius étaient fondées sur ce que l'acide vanadique, calciné dans un courant d'hydrogène, éprouve une perte de poids constante et sur ce que le chlore, en agissant sur cet oxyde réduit, donne un chlorure volatil et une quantité d'acide vanadique exactement égale au tiers de l'acide primitivement employé. La composition du chlorure le conduisit à un résultat analogue; en prenant, comme dans l'acide vanadique, le vanadium égal à 68,5 ce chlorure renferme VCl^3.

Le mémoire de l'auteur conduit à des résultats très-différents, car il démontre que l'acide vanadique renferme V^2O^5 et que le poids atomique du vanadium est égal à 51,3; que le corps envisagé par Berzelius comme du vanadium métallique est un oxyde $VO = 67,3$ et que le chlorure de vanadium de Berzelius est un oxychlorure $VOCl^3$. Voici les faits sur lesquels s'appuie l'auteur :

1. Il existe un oxyde $VO = 67,3$ (vanadium de Berzélius); par conséquent, l'acide vanadique renferme plus de 3 atomes d'oxygène.

2. Il existe quatre oxydes de vanadium qu'on peut obtenir par voie sèche et par voie humide :

Bioxyde de vanadium ou vanadyle	$V^2O^2 = 134,6$
Trioxyde de vanadium (sous-oxyde de Berzélius)	$V^2O^3 = 150,6$
Tétroxyde de vanadium	$V^2O^4 = 166,6$
Pentoxyde de vanadium (anhydride vanadique)	$V^2O^5 = 182,6$

3. Le chlorure de vanadium de Berzelius renferme de l'oxygène $VOCl^3$ (*chlorure de vanadyle*); il correspond à l'oxychlorure de phosphore $POCl^3$.

(1) $O = 16$; $Ca = 40$, etc.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e sér., t. XLVII, p. 337 (1831).

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 292 (1859).

(4) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 275 (1864).

4. Il existe encore trois autres oxychlorures solides :

$VOCl^2$ dichlorure de vanadyle,
$VOCl$ monochlorure de vanadyle,
V^2O^2Cl monochlorure de divanadyle.

5. Tous les vanadates naturels sont tribasiques.

6. Lorsqu'on fond de l'acide vanadique avec du carbonate de soude, il se dégage 3 molécules d'acide carbonique pour 1 molécule d'acide vanadique. Le vanadate normal de sodium renferme donc Na^3VO^4.

7. Les vanadates monométalliques correspondent aux métaphosphates : tels sont les *métavanadates* $NaVO^3$; AzH^4VO^3,$Ba(VO^3)^2$.

8. Les vanadates bibasiques ont une constitution analogue à celle des chromates acides et des borates.

9. Il existe un azoture de vanadium renfermant 51,3 de vanadium et 14 d'azote, soit VAz.

Toutes les réactions de l'acide vanadique s'expliquent aussi facilement avec la formule V^2O^5 qu'avec celle de Berzelius.

II. Préparation des composés du vanadium. L'auteur a reconnu la présence du vanadium dans les dépôts cuprifères des couches inférieures du trias dans le Cheshire. Ce grès renferme 0,1 à 0,3 p. % d'oxydes de cobalt, de nickel, de cuivre, de vanadium, etc.

On extrait les oxydes de ces métaux en traitant le grès par de l'acide chlorhydrique et ajoutant du chlorure de chaux, puis un lait de chaux à la solution : le plomb, le fer, l'arsenic, le vanadium sont ainsi précipités, tandis que le cobalt, le nickel et la majeure partie du cuivre restent en solution. Pour retirer le vanadium du dépôt calcaire, on calcine d'abord ce dernier avec du charbon, dans un fourneau fermé, pour volatiliser la majeure partie de l'arsenic; on calcine ensuite avec du carbonate de soude, dans un courant d'air, pour transformer le vanadium en vanadate de soude qu'on enlève à l'eau; la solution est alors traitée par HCl et par SO^2 pour ramener l'acide arsénique, s'il en reste, à l'état d'acide arsénieux, qu'on précipite ensuite par H^2S; la solution bleue filtrée, additionnée d'ammoniaque (dont il faut éviter un excès), laisse déposer de l'oxyde de vanadium. Celui-ci lavé à l'eau, est oxydé par l'acide nitrique; on évapore à sec l'acide vanadique impur et on le fait bouillir avec du carbonate d'ammoniaque, en concentrant la liqueur jusqu'à ce qu'il se dépose du vanadate d'ammonium, après toutefois avoir séparé par le filtre les oxydes de fer et d'aluminium qui se sont précipités. On purifie ce sel par cristallisation et en mettant l'acide en liberté, pour le combiner de nouveau à de l'ammoniaque.

On peut encore préparer l'acide vanadique pur en décomposant l'oxychlorure par l'eau, le traitant par l'acide fluorhydrique en vapeur, pour le débarrasser de la silice qu'il retient énergiquement, et faisant ensuite cristalliser par fusion.

Les minéraux vanadifères renferment généralement du phosphore dont il est difficile de se débarrasser; on y arrive en traitant à plusieurs reprises l'acide vanadique impur par du sodium et lavant à l'eau; on se débarrasse des traces de phosphate en faisant cristalliser plusieurs fois le vanadate d'ammonium.

Le mélange de 1 p. $^0/_0$ d'acide phosphorique empêche l'acide vanadique de cristalliser par fusion. Il a aussi une influence très-considérable sur la réduction par l'hydrogène; cette réduction de l'acide vanadique est alors très-incomplète.

III. Poids atomique du vanadium. Ce poids atomique se déduit de l'action de l'hydrogène sur l'acide vanadique, qui se transforme ainsi en trioxyde de vanadium (sous-oxyde de Berzélius), ce dernier n'éprouvant pas de réduction plus avancée, même au rouge clair.

Berzelius a déduit de cette expérience le nombre 68,5; cette valeur s'abaisse, en conservant l'hypothèse de Berzelius, à 67,3 d'après les déterminations de l'auteur, qui a observé certaines précautions sur lesquelles Berzelius n'avait pas porté son attention. Il a toujours pris au moins 5 grammes d'acide vanadique purifié et séché avec beaucoup de soin; il faut laisser refroidir l'oxyde réduit dans un courant d'hydrogène, car lorsqu'il est chaud il se transforme superficiellement à l'air en oxyde bleu. Parmi les précautions indiquées encore par l'auteur, nous n'en signalerons qu'une : l'hydrogène parfaitement pur était primitivement desséché par de l'anhydride phosphorique, et l'auteur, a remarqué que dans ce cas la réduction de l'acide vanadique était toujours incomplète, par suite d'un peu d'anhydride phosphorique entraîné, comme on l'a constaté directement, ce qui conduisait à un chiffre trop élevé et à des résultats très-divergents, variant entre 52,2 et 65,4, tandis qu'en employant de l'acide sulfurique pour dessécher l'hydrogène, ces variations disparaissent. Si l'on envisage la formule de l'acide vanadique comme V^2O^5 et celle de l'oxyde réduit comme V^2O^3, le poids atomique du vanadium est donné par l'équation

$$x = \frac{8\,(5b - 3a)}{a - b},$$

a exprimant le poids de l'acide employé et *b* le poids de l'acide réduit.

Avec l'acide vanadique obtenu par le vanadate d'ammoniaque,

comme on l'a vu plus haut, l'auteur est arrivé aux nombres 51,257 et 51,391; avec l'acide obtenu par l'oxychlorure, il a obtenu 51,495 et 51,353; la moyenne de ces nombres est 51,371. Comme contrôle, l'auteur a réoxydé dans un courant d'air l'oxyde réduit et a pesé l'acide vanadique régénéré. Si l'on interprète de même les résultats de Berzelius, on arrive au nombre 52,55, ce qui tient évidemment à une réduction incomplète provenant de la présence d'acide phosphorique (1).

IV. Oxydes de vanadium. 1° *Bioxyde de vanadium, ou vanadyle*. Cet oxyde, tout à fait comparable à l'uranyle, est très-difficile à réduire et a une grande tendance à se comporter comme un radical; c'est lui que Berzelius a envisagé comme le vanadium métallique. Il constitue une poudre grise, insoluble, d'un éclat métallique; il se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène, en donnant des solutions bleues. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge-foncé; cette solution, étendue de beaucoup d'eau et chauffée avec du zinc, passe par toutes les nuances du bleu et du vert pour devenir finalement violette. Cette solution renferme du sulfate de bioxyde; elle est extrêmement avide d'oxygène. Son degré d'oxydation a été déterminé par le permanganate de potasse qui fut ajouté jusqu'à ce que la solution eût pris une teinte rougeâtre persistante. Il se forme ainsi du pentoxyde de vanadium, et la méthode est très-rigoureuse si l'acide sulfurique est en excès; le trioxyde de vanadium éprouve la même oxydation en présence du permanganate de potasse.

La solution violette qu'on obtient par la réduction de la dissolution du pentoxyde dans l'acide sulfurique renferme de l'acide sulfurique dans lequel 1 ou 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le métal vanadium. La formule de ces sels n'est pas encore établie; mais les analyses de l'auteur ne laissent pas de doute sur le degré d'oxydation du vanadium qui y est contenu. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à cette solution, on obtient un précipité brun d'hydrate de vanadium qui absorbe immédiatement l'oxygène de l'air. La solution elle-même se colore si rapidement à l'air, qu'elle peut servir de réactif pour l'oxygène libre; lorsque la liqueur devient brune, elle renferme du trioxyde, et lorsqu'elle est bleue, du tétroxyde de vanadium.

Lorsqu'on réduit le pentoxyde par le zinc, on passe par huit nuances,

(1) L'auteur a en effet été mis à même d'examiner un échantillon de l'acide ayant servi à Berzelius, et a pu, à l'aide du molybdate d'ammonium, y constater la présence de l'acide phosphorique qui, ainsi qu'on l'a vu, empêche la réduction totale de l'acide vanadique.

du vert au bleu, du bleu au vert et du vert au violet. Quand la liqueur a pris la deuxième nuance verte (mélange de trioxyde et de dioxyde), elle agit comme un décolorant énergique.

On peut facilement doser le vanadium en se basant sur l'action réductrice du zinc, puis sur l'action du permanganate sur la solution réduite.

2° *Trioxyde de vanadium* (sous-oxyde de Berzelius). Aux faits indiqués par Berzelius et confirmés par l'auteur, il faut ajouter l'absorption de l'oxygène, même à la température ordinaire : le trioxyde se transforme ainsi à la longue en cristaux bleus de tétroxyde. Il ne se dissout pas directement dans les acides, mais on l'obtient en dissolution en réduisant la solution sulfurique du protoxyde par le magnésium au lieu du zinc, ou en faisant passer dans la solution précédente du bioxyde, neutralisée, un courant d'air jusqu'à coloration brune; les acides font passer cette solution au vert. Le degré d'oxydation de ces solutions a été établi par le permanganate.

Cet oxyde se transforme par le chlore suivant l'équation :

$$3V^2O^3 + 6Cl^2 = V^2O^5 + 4VOCl^3,$$

tandis que Berzelius, qui assignait à cet oxyde la formule VO, admettait qu'il se forme de l'acide vanadique et du chlorure VCl^3.

3° *Tétroxyde* V^2O^4. On a vu comment se forme cet oxyde soit isolé, soit en solution. On obtient notamment ces solutions, qui sont vertes, en réduisant le sulfate de pentoxyde par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et probablement par l'acide oxalique, l'alcool, le sucre, etc. Le sulfate qu'on obtient par un de ces moyens renferme

$$SO^4\begin{cases}VO\\H\end{cases} + H^2O;$$

c'est du sulfate acide de vanadyle.

4° *Pentoxyde ou acide vanadique* V^2O^5. L'auteur n'a étudié cette combinaison qu'au point de vue de l'atomicité du vanadium. Les monovanadates de Berzelius représentent des *métavanadates*, avec 51,3 pour le poids atomique du vanadium. Les divanadates, auxquels on assignait la formule $MO,2VO^3$, se représentent par les formules

$$M'^2V^4O^{11} = (2MVO^3 + V^2O^5).$$

Quant aux vanadates normaux, leur constitution ressort de ce fait que chaque molécule d'acide vanadique peut déplacer 3 molécules d'acide carbonique.

V. Oxychlorures de vanadium. 1° *Trichlorure de vanadyle* $VOCl^3$. La

présence de l'oxygène dans ce chlorure a été démontrée par plusieurs expériences : en faisant passer les vapeurs de ce corps à travers un tube renfermant du charbon de sucre et une colonne de cuivre métallique, bien purgé d'air par un courant d'hydrogène et chauffé au rouge, il s'est formé de l'acide carbonique; mais ce moyen ne peut pas servir à doser l'oxygène, car il n'y en a qu'une partie qui se combine ainsi au charbon.

Des vapeurs de chlore furent de même dirigées sur du magnésium, et il se forma du chlorure de magnésium et de la magnésie; le sodium donne des résultats analogues.

Lorsqu'on prépare cet oxychlorure par l'action du chlore sur un mélange de charbon et de trioxyde de vanadium, on obtient un liquide brun-rouge, qui est un mélange de trichlorure de vanadyle et d'autres chlorures, parmi lesquels il paraît s'en trouver un exempt d'oxygène.

On prépare l'oxychlorure de vanadium en chauffant du pentoxyde avec du charbon dans un courant d'hydrogène et introduisant ensuite le tube renfermant le mélange dans une cornue en grès traversée par un courant de chlore et chauffée. Pour purifier le produit, on le fait bouillir dans un ballon dans un courant d'acide carbonique sec, puis on le rectifie sur du sodium qui décompose les autres chlorures formés. C'est un liquide jaune clair bouillant à 126°,7, sous une pression de 767mm; il est encore liquide à — 15°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 88,20 (H = 1), la densité théorique étant 86,80 et le poids atomique 173,6. Le poids atomique du vanadium déduit de la composition de cet oxychlorure est 51,29. Si l'on prend la moyenne entre ce nombre et celui 51,37 obtenu par la réduction du pentoxyde, on arrive au nombre 51,33.

2° *Dichlorure de vanadyle* $VOCl^2$. Ce composé se forme, en même temps que d'autres chlorures solides, lorsqu'on fait passer les vapeurs de trichlorure mélangées de vapeur d'eau à travers un tube chauffé au rouge. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant à 400° du zinc avec l'oxychlorure liquide : il se forme un oxyde noir de vanadium V^2O^2 et un sublimé brillant, vert, en cristaux tabulaires qui constituent le dichlorure. On le purifie en chauffant à 130° dans un courant de CO^2 pour le débarrasser du trichlorure en excès. Il est déliquescent, décomposé lentement par l'eau, d'une densité égale à 2,88 à 15°.

3° *Monochlorure de vanadyle* VOCl. Poudre brune légère qui se forme par l'action de l'hydrogène sur le trichlorure; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique; on la sépare facilement des autres

chlorures, car il forme une masse floconneuse légère. Les analyses de ce composé laissent à désirer.

4° *Monochlorure de divanadyle* V^2O^2Cl. Ce corps se forme en même temps que le précédent, mais se dépose à l'extrémité du tube; il s'attache fortement au verre; il ressemble à l'or mussif et est formé de cristaux microscopiques jaunes et métalliques. M. Schafarik a pris ce corps pour le vanadium métallique. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'acide azotique.

VI. Azotures de vanadium. 1° *Monoazoture de vanadium* VAz. La méthode de Berzelius pour obtenir le vanadium métallique ne donne pas le métal lui-même, mais un azoture. On obtient ce dernier par l'action du gaz ammoniac sur le trichlorure de vanadyle, et chauffant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sel ammoniac. La poudre brune qui reste (diazoture de vanadium?) étant chauffée au rouge blanc dans une nacelle de platine et dans un courant de gaz ammoniac, donne une poudre gris-brun mélangée de parcelles métalliques. Inaltérable à l'air à froid, ce composé se transforme au rouge en oxyde bleu, puis en pentoxyde fondu. Chauffé avec de la chaux sodée, il dégage de l'ammoniaque. Son analyse conduit à la formule VAz.

Ce composé est important, non-seulement parce qu'il fixe l'atomicité du vanadium, mais surtout parce qu'il est exempt d'oxygène, ce qui vient directement à l'appui de l'opinion de l'auteur.

2° *Diazoture de vanadium* VAz^2. Cette combinaison, obtenue par M. Urlaub (1), se forme comme on l'a vu plus haut; partant du poids atomique du vanadium 68,5 alors adopté, ce chimiste n'a pu lui assigner une formule définie; mais ses analyses s'accordent avec la formule ci-dessus, en adoptant le poids atomique 51,3.

Recherches sur les combinaisons de l'acide molybdique et de l'acide phosphorique, par M. H. DEBRAY (2).

On sait que la solution du molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique possède la propriété de précipiter l'acide phosphorique ordinaire en donnant une matière jaune à peu près insoluble dans les acides. Ce précipité contient environ 89 p. % d'acide molybdique, 4 p. % d'acide phosphorique, le reste est de l'ammoniaque et de l'eau. L'ébullition avec l'eau régale enlève l'ammoniaque et fournit un liquide jaune qui donne, par l'évaporation spontanée, de beaux

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 134.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 702 (1868).

prismes doublement obliques, de couleur jaune, qui sont formés par la combinaison de 1 équivalent d'acide phosphorique anhydre avec 20 équivalents d'acide molybdique et une quantité d'eau correspondant à 13,3 p. % du poids de l'hydrate.

Ces cristaux sont extrêmement solubles dans l'eau; ils peuvent fournir deux autres hydrates : l'un contenant 23,4 p. % d'eau, l'autre 19,6 p. % seulement.

L'hydrate à 23,4 p. % s'obtient par l'évaporation spontanée des solutions aqueuses d'acide phosphomolybdique en octaèdres réguliers. L'autre se dépose dans les liqueurs concentrées et très-chargées d'acide nitrique en cristaux appartenant au type du prisme rhomboïdal.

La petite quantité d'acide phosphorique qui existe dans ces composés en modifie profondément les propriétés. Tandis que les molybdates sont solubles dans les acides, on voit l'acide phosphomolybdique précipiter de leurs solutions fortement acides la potasse, les oxydes de rubidium, de césium et de thallium, l'ammoniaque et les alcaloïdes organiques. La soude et la lithine, qui ne donnent aucun précipité dans ces conditions, se séparent de la potasse et de ses congénères.

Les oxydes métalliques ne sont pas précipités par l'acide phosphomolybdique dans une liqueur suffisamment acide.

La composition des phosphomolybdates jaunes de potassium, de thallium et d'ammonium, obtenus en précipitant ces bases dans des liqueurs acides, peut se représenter par la formule générale :

$$3RO,PhO^5,20MO^3;$$

Les sels de potasse et d'ammoniaque renferment en outre 3 équivalents d'eau d'hydratation. Ce sont des composés définis, car ils cristallisent par le refroidissement.

On obtient le sel ammoniacal à l'état de cristaux jaunes brillants en mélangeant deux solutions de pyrophosphate de soude et de molybdate acide d'ammoniaque; le précipité se produit lentement par suite de la transformation de l'acide pyrophosphorique en acide phosphorique ordinaire sous l'influence du milieu acide.

La solution d'acide phosphomolybdique précipite l'azotate d'argent neutre; le précipité neutre se transforme peu à peu en cristaux microscopiques dont la composition peut être représentée par la formule :

$$7AgOPhO^5,20MO^3 + 24HO.$$

Ce sel se dissout dans l'acide azotique étendu, et la liqueur fournit par évaporation des cristaux jaunes du sel :

$$2AgOPhO^5,20MO^3 + 7HO.$$

L'acide phosphomolybdique et ses sels ne sont stables qu'en présence des acides. Les alcalis les transforment en molybdates ordinaires et en phosphomolybdates dans lesquels les deux acides sont unis dans le rapport de 1 : 5.

$$(PhO^5,20MO^3) + Aq = PhO^5,5MO^3,Aq + 15MO^3.$$

Ces sels sont incolores ou peu colorés et d'un aspect nacré. Ils sont très-solubles dans l'eau ; un excès d'acide les ramène à l'état de phosphomolybdates jaunes en mettant de l'acide phosphorique en liberté :

$$4(PhO^5,5MO^3) + Aq = 9(PhO^5,3HO) + PhO^5,20MO^3 + Aq.$$

Sel de potasse de cette série $6KO,2PhO^5,10MO^3 + 14HO.$
Sel d'ammoniaque $6(AzH^4O),2PhO^5,10MO^3 + 14HO.$

L'action ménagée des acides sur ces corps fournit un nouveau type de sels bien cristallisés, représentés par la formule :

$$5RO2PhO^5,10MO^3 + Aq.$$

Quelques-uns de ces sels peuvent former des sels doubles avec les azotates

$$[(6KO,AzO^5) + 5KO2PhO^5,10MO^3] + 18HO.$$

Voici la méthode analytique suivie par l'auteur : on sépare l'acide phosphorique de l'acide molybdique, en faisant passer sur un mélange d'acide phosphomolybdique et de chaux, porté au rouge naissant dans une nacelle de porcelaine, d'abord un courant d'acide sulfhydrique, puis d'acide chlorhydrique. Il se forme du chlorure de calcium, du sulfure de molybdène cristallisé comme le sulfure naturel et du chlorophosphate de chaux ou apatite. Le chlorure de calcium s'enlève par l'eau et l'apatite par l'acide chlorhydrique ; il reste du sulfure de molybdène facile à laver que l'on pèse. On dose le phosphore dans la liqueur chlorhydrique.

Lorsqu'il s'agit de phosphomolybdates alcalins, une partie de l'alcali, transformée en chlorure, se volatilise à la température élevée de l'opération, dans le courant gazeux.

Pour doser l'alcali, il faut recourir au procédé suivant : on dissout le phosphomolybdate dans un excès d'ammoniaque et on ajoute à la liqueur une solution ammoniacale d'azotate d'argent ; par l'ébullition on obtient d'abord du phosphate bibasique d'argent cristallisé, puis du molybdate d'argent incolore et cristallisé. L'alcali reste seul dans la liqueur, où il est facile de le doser.

Action du chlorure de soufre sur le cyanure d'argent, par M. R. SCHNEIDER (1).

Lorsqu'on ajoute 2 parties de cyanure d'argent à 1 partie de chlorure de soufre dissous dans 10 à 12 parties de sulfure de carbone, en refroidissant pour empêcher l'ébullition de ce dernier, il se sépare des lamelles cristallines très-brillantes; on chauffe alors pour redissoudre ces cristaux et l'on filtre pour séparer le chlorure d'argent formé, en même temps qu'une petite quantité d'une substance organique sulfurée; par le refroidissement, les cristaux se séparent de nouveau en grande quantité. Ces cristaux, exprimés dans du papier, sont blancs, d'un éclat nacré, très-brillants et d'une odeur irritante et provoquant le larmoiement. Ils jaunissent rapidement, même en tubes scellés. Leur composition se rapproche beaucoup de celle du sulfocyanogène; ils ne renferment pas d'hydrogène.

Si l'on chauffe vers 30° les cristaux ainsi jaunis dans un tube scellé, il se produit un sublimé abondant de belles lamelles incolores douées de la même odeur que la substance primitive; c'est du monosulfure de cyanogène,

$$C^2Az^2S.$$

Le résidu de la sublimation est une poudre cristalline, jaune-orange pâle, inodore, qui, traitée par le sulfure de carbone bouillant, possède la composition de la xanthane de Berzelius,

$$C^2Az^2S^3.$$

La substance cristalline primitive paraît être un mélange de mono sulfure de cyanogène et de xanthane qui, d'incolore et de soluble dans le sulfure de carbone, se transforme en une modification insoluble jaune. Ce composé jaune est en outre insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'acide sulfurique le dissout et le laisse de nouveau déposer par l'addition d'eau. Chauffé dans une petite cornue, il abandonne du soufre et du sulfure de carbone, et laisse un résidu pulvérulent jaune sale, exempt de soufre, semblable au mellon et se résolvant en produits gazeux lorsqu'on élève davantage la température.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 83 (1868), n° 10.

Sur les combinaisons des cyanures métalliques avec l'ammoniaque, par M. W. F. GINTL (1).

MM. Bunsen (2), Monthiers et Reynoso (3) ont, les premiers, examiné certaines combinaisons des cyanures métalliques avec l'ammoniaque. L'auteur a étudié les réactions qui se passent au contact d'un sel d'oxydule de nickel, d'ammoniaque et de ferrocyanure de potassium. On ajoute à une solution saturée de sulfate d'oxydule de nickel par dix fois son volume d'ammoniaque d'une densité de 0,910, et on étend la liqueur bleu foncé ainsi obtenue d'un égal volume d'eau; ce liquide est ensuite additionné du dixième de son volume d'une solution de ferrocyanure de potassium saturée à froid. Au bout de 24 heures, il se sépare de magnifiques cristaux rouge améthyste foncé, lancéolés, longs d'un pouce parfois; on les lave sur un filtre avec de l'ammoniaque et on les exprime dans du papier joseph jusqu'à les sécher complétement. La masse pulvérisée est d'un violet brillant; elle perd à l'air libre assez rapidement de l'ammoniaque en se transformant en une matière vert clair non altérable. La décomposition est activée par l'application de la chaleur; lorsqu'on chauffe pendant quelque temps à 100°, on obtient une poudre brun foncé qui, à une température plus élevée, fournit du cyanure d'ammonium et de l'eau, devient ensuite fortement incandescente et laisse une poudre noire renfermant du fer, du nickel et du carbone.

Lorsqu'on porte la matière violette en morceaux rapidement à 100° et qu'on ne l'y maintient pas longtemps, il se produit de la substance verte et brune à la surface extérieure; l'intérieur de la masse renferme un corps bleu stable qui est un produit de décomposition de la combinaison violette. Chauffé, il perd de l'ammoniaque et se colore en brun sans passer par le vert; il se produit encore lorsqu'on fait passer sur le composé violet à 60° un courant de gaz ammonia sec; dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, la substance violette éprouve des décompositions analogues à celles que détermine la dessiccation à l'air, il se produit le corps vert, puis le brun, mais le bleu ne prend pas naissance. La matière brune est très-hygroscopique et passe facilement au vert en absorbant de l'eau; elle pourrait, pense

(1) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. LVII. Mars 1868. — *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 85. N° 10, 1868.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXIV, p. 136.

(3) *Comptes rendus*, t. XL, p. 409.

l'auteur, servir à déceler l'humidité comme le sulfate de cuivre anhydre.

L'eau et les acides dilués détruisent le composé violet et ses dérivés. Le composé vert se produit par l'action de l'eau sur les matières violette et bleue. Les acides dilués enlèvent aux combinaisons violette, bleue, verte et brune de l'ammoniaque, et il se forme du monoferrocyanure de nickel hydraté. L'eau ammoniacale dissout le corps violet, et, si elle est assez concentrée, elle régénère le corps violet avec tous les dérivés de celui-ci.

La solubilité du corps violet dans l'eau ammoniacale diminue avec la concentration de celle-ci. L'acide sulfurique concentré enlève de l'eau au corps violet et le colore rapidement en brun ; après quelque temps et surtout avec l'aide de la chaleur, il y a décomposition et dégagement d'acide sulfureux ; le bisulfate de potasse en fusion agit de même ; les alcalis caustiques déterminent le dégagement d'ammoniaque ; il reste de l'hydrate d'oxydule de nickel, et un ferrocyanure alcalin entre en solution. Le composé violet se dissout facilement dans le cyanure de potassium en donnant un liquide jaune.

La composition du corps violet est exprimée par la formule suivante :

$$FeCy + 2(NiCy) + 6AzH^3 + 9HO ;$$

celle du corps bleu est :

$$FeCy + 2(NiCy) + 4AzH^3 + 4HO ;$$

celle du corps vert est :

$$FeCy + 2(NiCy) + AzH^3 + 9HO ;$$

celle du corps brun est :

$$FeCy + 2(NiCy) + AzH^3 + 4HO.$$

Les équations suivantes rendent compte des relations qui existent entre ces différents corps :

$$FeCy + 2(NiCy) + 6AzH^3 + 6HO = FeCy + 2(NiCy) + 4AzH^3 + 4HO (+ 2AzH^3,5HO) ;$$

$$FeCy + 2(NiCy) + 6AzH^3 + 9HO = FeCy + 2(NiCy) + AzH^3 + 9HO (+ 5AzH^3) ;$$

$$FeCy + 2(NiCy) + 4AzH^3 + 4HO = FeCy + 2(NiCy) + AzH^3 + 4HO (+ 3AzH^3) ;$$

$$FeCy + 2(NiCy) + AzH^3 + 9HO = FeCy + 2(NiCy) + AzH^3 + 4HO (+ 5HO).$$

En raison de ces équations, le corps violet, en se transformant dans le composé bleu, devrait perdre 22,75 p. °/₀ de son poids; en se transformant dans le composé vert, 24,5 p. °/₀. Le composé bleu, en se changeant en composé brun, perdrait 19,02 p. °/₀, et le vert, en subissant la même transformation, éprouverait une perte de 17,17 p. °/₀. L'auteur a trouvé une certaine concordance entre les nombres fournis par l'expérience et ceux donnés par sa théorie.

Les formules admises par l'auteur ne s'accordent pas avec celles de M. Reynoso (*loc. cit.*), qui, pour le composé le plus riche en ammoniaque, admet

$$FeCy + 2(NiCy) + 5AzH^3 + 4HO;$$

pour celui qui en renferme moins,

$$FeCy + 2(NiCy) + 2AzH^3 + HO;$$

l'auteur pense donc que M. Reynoso n'a pas eu des corps d'une composition constante à cause de leur grande altérabilité. Ne pourrait-il pas en être arrivé de même à l'auteur?

Sur le précipité formé par le carbonate d'ammoniaque en excès dans les solutions d'urane, par M. SOUCHAY (1).

Le précipité qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir une solution d'urane avec un excès de carbonate d'ammoniaque a été considéré par Arfvedson, Peligot, Ebelmen, tantôt comme de l'hydrate d'oxyde d'urane, tantôt comme de l'oxyde ammonacial, enfin comme du carbonate d'urane. Dans le fait, ce précipité fait toujours effervescence avec les acides. Convenablement lavé et desséché, ce précipité a donné à l'analyse : 83,31 p. °/₀ d'oxyde d'urane; 2,56 d'acide carbonique; 3,91 d'oxyde d'ammonium et 10,22 d'eau. L'auteur conclut de cette analyse que le précipité renferme :

$$Ur^2O^3,CO^2 + 2(AzH^4O,CO^2) + 2(AzH^4O,2Ur^2O^3) + 10(Ur^2O^3,3HO).$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 410.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Réactif pour déceler la présence des bromures, par M. H. BILL (1).

M. Fresenius a signalé le chlorure d'or comme produisant dans les solutions légèrement acidulées des bromures alcalins une coloration variant du rouge orange foncé au jaune paille, suivant la proportion du bromure en présence. Il faut qu'il y ait absence d'iodures.

La meilleure manière d'utiliser cette réaction est la suivante :

On élimine les iodures par le palladium, et après s'être débarrassé de l'excès de sel de palladium par l'hydrogène sulfuré, on concentre la solution à environ 25 centim. cubes. On choisit deux tubes d'essai de mêmes forme, dimension et couleur de verre.

Dans l'un on verse la solution dans laquelle on suppose l'existence du bromure. Dans l'autre on verse de l'eau pure, à laquelle on peut ajouter une trace de chlorure de potassium. On fait tomber dans chaque tube d'abord une goutte d'acide chlorhydrique, puis une goutte de solution de chlorure d'or.

En regardant les tubes dans le sens de leur longueur, on observera une coloration jaunâtre dans celui renfermant le bromure, coloration qui sera rendue plus sensible par la comparaison des deux tubes. On peut déceler ainsi la présence de 1 centigramme de bromure de potassium dissous dans un litre d'eau.

L'auteur conseille de transformer un mélange de bromures et chlorures en sels alcalins en précipitant par le nitrate d'argent, lavant bien et faisant fondre le précipité avec du carbonate de potasse. Si l'on remplace ce dernier par du carbonate de soude, la réaction avec le chlorure d'or est moins sensible. E. K.

Sur la recherche du nickel et du cobalt dans les minerais et sur la chathamite d'Andreasberg, par M. de KOBELL (2).

La méthode de l'auteur repose sur l'action de l'ammoniaque sur les solutions de cobalt et de nickel et sur la coloration que prennent ainsi les liqueurs. Avec les minerais ne renfermant que du nickel, la liqueur obtenue par un excès d'ammoniaque, ajoutée à la solution des

(1) *Sillim. Americ. Journ.*, 1868, n° 134, p. 224.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 310 (1868), n° 13.

minerais, produit une liqueur bleu saphir dans laquelle la potasse donne un précipité vert pomme.

Avec les minerais de nickel renfermant du fer et de l'arsenic, la solution ammoniacale est souvent d'un vert sale ou brune, ce qui masque la présence du nickel. Pour retrouver ce métal, ainsi que le cobalt, l'auteur dissout 1 à 2 grammes de minerai dans de l'acide azotique, concentre jusqu'à consistance épaisse, ajoute un peu d'eau, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline; la liqueur filtrée est bleue s'il y a du nickel, et donne avec la potasse un précipité vert clair qui est bleuâtre en présence du cobalt; pour retrouver ce dernier avec certitude, on acidule légèrement la liqueur ammoniacale, on étend de beaucoup d'eau et on ajoute du silicate de potasse, puis de la potasse qui occasionne un précipité gélatineux bleu, s'il y a du cobalt en présence.

On peut reconnaître approximativement la teneur en nickel et en cobalt par la couleur de la solution ammoniacale; une solution rouge peut renfermer beaucoup de nickel à côté du cobalt; une liqueur verte, beaucoup de cobalt à côté du nickel. On peut comparer la nuance de ces solutions à la couleur de mélanges types renfermant des proportions connues de nickel et de cobalt.

L'auteur passe en revue les caractères que présentent les différents minerais de cobalt et termine par l'étude d'un minerai de Harz, qui présente la composition de la *chathamite*. Ce minéral est blanc, grenu, d'une densité de 6,6. Sa formule peut se représenter par

$$\left.\begin{matrix}Ni\\Co\end{matrix}\right\}As^2 + 2FeAs^2;$$

il renferme :

Arsenic	72,00
Soufre	0,43
Fer	17,39
Nickel	7,00
Cobalt	1,94
	98,76

Sur une nouvelle méthode d'attaque des minéraux, par M. W. CLARKE (1).

L'auteur opère de la manière suivante pour désagréger les minéraux difficiles à attaquer, tels que le fer chromé, le rutile, etc. Le

(1) *Silliman's Americ. Journal*, t. XLV, p. 173. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 416.

minéral, finement pulvérisé, est mélangé avec 3 parties de fluorure de sodium dans un creuset de platine, puis recouvert d'une couche de sulfate acide de potassium (12 parties); le mélange entre bientôt en ébullition, mais après quelque temps il est en fusion tranquille. Il faut chauffer avec précaution le creuset muni de son couvercle. Si l'on mélangeait d'avance le sulfate acide avec le minéral et le fluorure, l'effervescence serait trop brusque et le minéral, amené en partie à la surface, ne serait pas entièrement attaqué. Le produit fondu est presque toujours entièrement soluble dans l'eau, surtout si avant de le sortir du creuset on l'arrose d'acide sulfurique et si on le fond à nouveau. Cette attaque est très-rapide et n'exige pas, en général, plus de trois minutes; la température d'une lampe Bunsen est suffisante, sauf pour certains minéraux tels que la cassitérite.

Dans le cas où l'alumine ne gênerait pas dans l'analyse, on pourrait remplacer le fluorure de sodium par la cryolithe. Pour préparer le fluorure de sodium, l'auteur fait bouillir la cryolithe avec de la soude dans un vase de fer, enlève le fluorure de sodium qui se sépare à l'état gélatineux, le lave à l'eau froide, puis le purifie par cristallisation.

Méthodes nouvelles d'analyse des matières organiques, par M. Alexandre MITSCHERLICH (1).

L'auteur a imaginé un procédé nouveau d'analyse organique destiné, selon lui, à remplacer ceux dont on se sert aujourd'hui; ce procédé permet de doser l'oxygène d'une manière directe et plus immédiate que dans les méthodes publiées récemment (2).

L'auteur suit deux procédés différents : il opère la combustion dans un courant de chlore ou dans un courant d'oxygène, suivant les éléments qui sont à doser.

Commençons par le premier procédé : Toute substance organique chauffée au rouge à l'abri de l'oxygène et en présence du chlore est détruite de la façon suivante : l'hydrogène forme de l'acide chlorhydrique et est dosé à cet état, tandis que l'oxygène s'unit au carbone de la matière ou du charbon de bois que l'on a ajouté, en formant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, du poids desquels on déduit la proportion d'oxygène contenue dans la substance.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXX, p. 536.

(2) Il paraît cependant un peu trop compliqué pour être préféré à la méthode de Liebig, dans les cas ordinaires. (*Réd.*)

On peut obtenir un courant de chlore constant en employant un appareil analogue à celui de M. Kipp, pour le dégagement de l'hydrogène sulfuré, mais chauffé au bain-marie.

La combustion se fait dans un tube de porcelaine de 0,6^{m} de longueur et 9^{mm} de diamètre intérieur, rempli à moitié de charbon de bois. Le tube est chauffé par un brûleur composé d'une série de becs de Bunsen. Si la substance n'est pas volatile au-dessous de 150°, on l'introduit dans le tube lui-même en la mettant dans un tube de verre d'une certaine longueur ouvert aux deux bouts. Les substances volatiles au-dessous de 150° sont mises dans un appareil en verre de construction spéciale. Les gaz à brûler sont enfermés dans une cloche jaugée, immergée dans l'eau; ils entrent par une tubulure latérale du tube qui amène le chlore.

On remplace l'air de l'appareil par le chlore sec, et on chauffe ensuite graduellement la substance dans le courant de chlore.

Pour l'absorption des gaz produits on emploie des tubes condensateurs à boules, dits de Mitscherlich. L'acide chlorhydrique provenant de la combustion de l'hydrogène est absorbé par une solution concentrée de nitrate de plomb qui, d'après l'auteur, ne retient pas de chlore. L'acide carbonique est absorbé par la potasse, comme à l'ordinaire, mais il faut naturellement le débarrasser auparavant du chlore qui s'absorberait aussi par la potasse; on y arrive en le faisant passer à travers par une solution de chlorure d'étain ou de sulfate de fer dans l'alcool. L'oxyde de carbone enfin est absorbé dans plusieurs tubes à boules, remplis d'une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

Le procédé pour la détermination du carbone, du soufre, des halogènes et de l'azote est différent. M. Mitscherlich chauffe la matière dans un courant d'hydrogène et brûle le mélange d'hydrogène avec le corps vaporisé ou avec ses produits de décomposition, par un courant d'oxygène. La combustion se fait dans un tube en verre peu fusible d'une forme spéciale. Il est composé d'une partie horizontale de 200^{mm}, d'une courbure vers le bas de 130^{mm}, d'une nouvelle partie horizontale de 250^{mm}; une deuxième courbure ramène le tube vers le haut pour se joindre aux appareils absorbants par une courbure nouvelle et par une pointe effilée.

La partie horizontale plus basse est remplie à demi d'acide sulfurique chauffé modérément vers la fin, pour retenir l'eau formée par la combustion. On divise cette partie basse en deux, par une courbure dirigée vers le haut; quand on a affaire à des corps sulfurés, on rem-

plit la partie qui se trouve du côté de la matière d'un mélange de chlorure de calcium et de sulfite de chaux. L'acide sulfurique formé toujours en même temps que l'acide sulfureux dégage de ce mélange une quantité équivalente d'acide sulfureux.

L'oxygène qui opère la combustion entre par une branche latérale du tube.

L'acide carbonique est absorbé par la potasse. Il reste en outre, dans le tube renfermant la matière, une certaine quantité de résidu qu'on pèse et que l'on considère comme du charbon pur (1). L'acide sulfureux est fixé par une solution saturée de chromate de potasse. L'acide chlorhydrique et le brome sont absorbés par un appareil à boules contenant du nitrate de plomb auquel s'adapte un tube rempli à moitié d'oxyde de mercure et à moitié de chlorure de calcium. L'iode est pesé à l'état libre dans un autre tube. L'azote enfin est recueilli au bout de l'appareil après l'avoir débarrassé de l'excès d'oxygène, par son passage à travers un tube où se trouvent des fragments de phosphore.

L'auteur donne ensuite une méthode pour doser l'hydrogène dans une substance qui contient du soufre. Il la volatilise dans un courant d'oxyde de carbone et la brûle par un excès d'hydrogène.

Il y a encore plusieurs additions et précautions, pour la connaissance desquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

Les nombres d'une série d'analyses exécutées d'après cette méthode s'accordent très-bien avec ceux demandés par la formule; les éléments dosés présentent, avec les proportions calculées, une différence qui souvent ne dépasse pas 0,05 p. $^0/_0$.

L'auteur conclut en signalant l'exactitude, la rapidité (?) et la commodité (?) de ses méthodes et en émettant l'opinion qu'il est nécessaire de soumettre beaucoup de corps compliqués à une nouvelle analyse d'après sa méthode (? [2]).

M. Mitscherlich est revenu plus tard sur le même sujet et a publié (3) une méthode simplifiée à l'aide de laquelle il est possible de doser dans une seule combustion le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

Dans le procédé précédemment décrit, le carbone de la matière, chauffée dans le chlore, n'est oxydé que partiellement par l'oxygène contenu dans la substance, tandis que le reste du carbone se sépare à

(1) Est-il tout à fait exempt d'hydrogène? (*Réd.*)

(2) Voy. *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 500.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. I, p. 45.

l'état libre ou forme plusieurs corps chlorés et échappe ainsi aux pesées. On était donc obligé de doser le carbone par une combustion séparée dans l'oxygène.

L'auteur a réuni les deux opérations en une seule, partagée en deux phases. Il commence par convertir par le chlore le carbone en acide carbonique et en oxyde de carbone qui sont pesés et donnent l'oxygène et une partie du carbone. Le reste du carbone se trouve encore dans le tube en porcelaine, sous les formes décrites plus haut ; il le brûle à l'aide d'un courant d'oxygène et recueille les produits de la combustion dans les appareils absorbants pesés de nouveau.

L'auteur a substitué au chlore gazeux le chloroplatinate de potassium, substance qui perd du chlore au contact des matières organiques.

L'analyse se fait de la manière suivante :

On introduit la substance dans le tube en porcelaine rempli d'un mélange de pierre ponce et de chloroplatinate de potassium (contenant environ huit grammes de platine). On remplace l'air par de l'azote et on chauffe au rouge.

L'eau est absorbée à l'aide de l'acide phosphorique anhydre, l'acide chlorhydrique par l'azotate de plomb, le chlore libre par le protochlorure d'étain, l'acide carbonique (1) par la potasse.

Après avoir remplacé par l'azote les produits de décomposition de la substance brûlée, qui se trouvent encore dans le tube, on laisse refroidir et on pèse les appareils absorbants.

En chauffant de nouveau le tube de porcelaine et en y faisant passer un courant d'oxygène, on obtient le reste du carbone sous forme d'acide carbonique qui est absorbé dans les mêmes appareils.

Pour éviter une perte de carbone causée par la formation d'un chlorure solide, difficilement oxydable, l'auteur introduit dans le tube de porcelaine, un tube de verre rempli d'oxyde de cuivre, et fait passer les vapeurs du corps chloré sur cet oxyde qui brûle le carbone d'une manière parfaite.

Il reste à la fin dans le tube à combustion un mélange de pierre ponce, de platine métallique et de chlorure de potassium. On obtient le tube tout préparé pour une nouvelle analyse en y faisant passer un courant de chlore.

On se sert des modifications décrites dans le mémoire antérieur de l'auteur, quand on a affaire à des corps gazeux ou très-volatils : on les

(1) Ne se forme-t-il pas quelquefois de l'oxyde de carbone? (*Réd.*)

introduit dans le tube à combustion chauffé à l'aide d'un courant d'azote.

Sur l'analyse élémentaire des matières azotées, par M. E. CALBERLA (1).

Le cuivre, employé dans l'analyse des matières organiques azotées, ayant l'inconvénient de s'oxyder lorsqu'on opère la combustion dans un courant d'oxygène, M. Stein a recommandé de le remplacer par de l'argent qui offre en même temps l'avantage de retenir le chlore, si la substance analysée en renferme. Les expériences de l'auteur ont pour but de montrer que les analyses ne perdent rien en rigueur : il démontre que l'argent décompose complétement le bioxyde d'azote au rouge clair et qu'il n'exerce pas la moindre action sur l'acide carbonique.

Sur la recherche de l'acide cyanhydrique et du peroxyde d'hydrogène, par M. SCHŒNBEIN (2).

La teinture alcoolique de gayac, additionnée d'acide prussique, colore la solution de sulfate de cuivre; ce caractère découvert par Pagenstecher a servi à l'auteur pour rechercher de petites quantités d'acide prussique. On imprègne une feuille de papier à filtrer de teinture de gayac, puis, après que l'alcool est évaporé, on la plonge dans une solution de sulfate de cuivre à 1/10e p. %. Ce papier se colore en bleu sous l'influence de très-petites quantités d'acide cyanhydrique; cec est dû à de l'oxygène mis en liberté :

$$3CuO + 2HCy = Cu^2Cy,CuCy + 2HO + O \quad (3).$$

La teinture de gayac, mélangée de globules de sang ou d'*extrait de malt* bleuit par le peroxyde d'hydrogène; de l'eau renfermant un dix-millionnième de ce dernier bleuit lorsqu'on y ajoute de la teinture fraîche de gayac et un peu d'extrait de malt concentré.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 232 (1868), n° 12.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 503.

(3) Cette méthode, imaginée par M. Schœnbein est fortement recommandée par M. Buchner (*Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 338 (1868), n° 14) pour la recherche toxicologique de l'acide cyanhydrique; elle lui a servi pour retrouver ce poison dans le sang de la victime, lors du procès Chorinsky.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Notices minéralogiques, par **M. A. GENTH** (1).

Les minéraux examinés, souvent très-rares, proviennent principalement des côtes de l'océan Pacifique.

1° *Whitneyite*, de la mine de Cerro-Colorado. — C'est un arséniure de cuivre mélangé d'amphibole, qui paraît exister en quantités considérables dans la Sonora.

Cuivre	88,54
Arsenic	11,46
Traces d'argent	»
	100,00

2° *Minerais américains tellurifères*. — Tandis que les Etats atlantiques n'ont fourni jusqu'à ce jour que du tellure de bismuth ou tétradymite, dans ses deux variétés distinctes, $BiTe^3$ et $BiS^3 + 2BiTe^3$, on a trouvé dans les Etats pacifiques, à peu près tous les minerais du tellure connus.

a) *Petzite* et *Hessite*, rencontrés surtout dans les mines de Stanislas et de la Règle d'Or (Golden-Rule) en Californie.

M. Genth applique le nom de petzite à toutes les variétés de tellurure d'argent dans lesquelles une forte proportion d'argent est remplacée par de l'or.

La petzite est sans structure cristalline, à cassure conchoïdale, fragile, tendre, dureté environ 2,5. Poids spécifique = 9,0-9,4. Le minerai présente un reflet métallique et une couleur entre le gris d'acier foncé et le noir de fer.

La composition de la petzite se rapproche extrêmement de :

Or	25,35
Argent	41,70
Tellure	32,95
	100,00

correspondant à la formule $AuTe + 3AgTe$.

La *Hessite* est du tellure d'argent ne renfermant pas d'or ou seulement des traces.

Sa couleur est plus foncée; elle ne forme guère de morceaux d'un certain volume, mais est plutôt finement disséminée dans la roche et

(1) *Sillim, Amer. Journ, of Science and Arts*. Mai 1868, n° 135, p. 305.

mélangée avec d'autres tellurrues, avec du quartz, de la dolomie et de l'or natif.

Deux échantillons de hessite présentèrent la composition suivante :

	I.	Tellure exigé.	II.	Tellure exigé.	
Or	3,28	1,06	3,22	1,05	pour AuTe
Argent	46,34	27,45	55,60	32,95	AgTe (Hessite)
Plomb	1,65	1,02	»	»	PbTe (Altaïte)
Nickel	4,71	15,32	1,54	5,01	Ni^2Te^3 (Melonite)
Tellure	44,45	»	39,64	»	
	100,43	44,85	100,00	39,01	

b) *Altaïte* (tellurure de plomb). — Ce minéral rare se distingue facilement des autres tellurures par sa couleur blanc d'étain avec un léger reflet jaune verdâtre. En s'oxydant à l'air, il acquiert une coloration jaune bronzé. Eclat métallique très-brillant, clivage distinct cubique. Dureté, au-dessous de 3. Poussière grise.

L'analyse de 2 échantillons donne :

	I.	Tellure exigé.	II.	Tellure exigé.	
Plomb	60,71	37,54	47,84	29,58	pour PbTe (Altaïte)
Argent	1,17	0,69	11,30	6,70	AgTe (Hessite)
Or	0,26	0,08	3,86	1,25	
Tellure	37,31	»	37,00	»	
	99,45	38,31	100,00	37,53	

Le n° 1 était de l'altaïte presque pure, puisqu'il en contient 99,25 p. %.

c) *Tellure natif*. — Dans l'altaïte on rencontre quelquefois de petits points microscopiques d'une couleur blanc-grisâtre, qui peuvent être du tellure natif, car l'analyse fournit dans ce cas un excès de tellure.

Dans l'analyse de la mélonite, on observe aussi un léger excès de tellure, pouvant être dû à la présence de tellure natif.

d) *Mélonite* (nouveau minéral), Ni^2Te^3 (?) tellurure de nickel. Hexagonal, se présente généralement en particules granulaires et foliacées, à clivage basique très-distinct. Lustre métallique, coloration semblable à celle du bismuth, poussière gris foncé; peu altérable à l'air.

Le nickel renferme une trace de cobalt. L'analyse a fourni :

		Tellure exigé.			
Argent	4,08	2,52	correspondant à	6,50 p. %	de hessite
Plomb	0,72	0,45	—	1,17	Altaïte
Nickel	20,98	68,27	—	89,25	Mélonite
Tellure	73,43	»	—	2,29	Tellure natif (?)
	99,21	71,14			

La forme hexagonale s'accorderait mieux avec la formule NiTe, qui rangerait la mélonite dans le même groupe que la millérite, la pyrrhotine (1), la greenockite, etc.; mais il n'est nullement probable que le minéral analysé fût un mélange de NiTe et de tellure natif, puisqu'il aurait alors contenu 1/3 de son poids de tellure natif; or on y reconnaissait bien au microscope la hessite, mais nullement le mélange avec un minéral blanc grisâtre.

e) *Calavérite* (nouveau minéral), $AuTe^4$, tellurure d'or. — Ce minéral, associé à un peu de petzite, a été trouvé également dans la mine de Stanislas.

Il est massif, sans structure cristalline, tendre, cassant, à lustre métallique; couleur d'un jaune bronze. Dureté au-dessous de 3; poussière gris-jaunâtre, cassure inégale, légèrement conchoïdal.

L'analyse a fourni :

	I.	II.
Or	40,70	40,92
Argent	3,52	3,08
Tellure	55,89	56,00
	100,11	100,00

En comparant les analyses de la calavérite avec celles des minerais de tellure de la Transylvanie et en les discutant, M. Genth arrive aux conclusions suivantes:

On comprend sous le nom de sylvanite, deux minéraux distincts, dont l'un est le tellure graphique, pour lequel le nom de sylvanite peut être conservé, et l'autre le tellure blanc « weiss tellur » et le tellure jaune « gelberz ».

Dans le tellure graphique, la proportion d'argent varie peu; au contraire, les analyses du « weiss tellur » et du « gelberz » montrent une très-grande variation dans les principes constituants. Ainsi, par exemple, la proportion de Sb varie de 0 à 8,54 p. %; celle de Ag de 2,78 à 14,68 p. %; celle de Pb de 2,54 à 19,50 p. %. La conclusion la plus rationnelle est de considérer ces minéraux comme des mélanges mécaniques d'espèces minérales différentes, telles que antimoine natif, altaïte et hessite, avec un tellurure d'or particulier. En calculant les analyses d'après cette manière de voir, le rapport atomique de l'o du tellure se rapproche entièrement de $AuTe^4$. Le « gelberz » ne serait autre chose que de la calavérite impure. Le tellure graphique ou

(1) On s'accorde généralement à attribuer à la pyrrhotine la formule Fe^7S^8. (*Réd.*)

sylvanite, pour lequel on avait admis la formule $AgTe^3 + AuTe^2$ serait

$$AgTe^4 + AuTe^4.$$

La couleur blanche du « weiss tellur » concurremment avec sa teneur plus forte en tellure, montrent que ce sont des variétés intermédiaires, dans lesquelles il y a ou plus ou moins d'argent, à l'état de $AgTe^4$, remplaçant une partie de l'or.

La relation entre le sylvanite et le calavérite serait donc la même que celle qui existe entre la petzite et la hessite.

f) *Tétradymite.* Tellurure de bismuth, $BiTe^3$. — M. Genth a examiné deux variétés de tétradymite, l'une de Montana, l'autre de la mine du Phénix, comté du Cabarrus, N. C. Le minéral du Montana se présente en écailles, dont quelques-unes des plus larges offraient les faces latérales du prisme hexagonal. Coloration entre le gris de plomb et le gris d'acier. Il était partiellement oxydé et converti en un nouveau minéral, le tallurate de bismuth, qui a reçu le nom de « Montanite. » Ce dernier étant soluble dans l'acide chlorohydrique étendu, pouvait être facilement séparé de la tétradymite.

L'analyse donne les résultats suivants :

	(Montana.) I.		(Mine du Phénix.) II.	
Quartz	0,78	Cuivre	0,41	
Oxyde ferrique	0,90	Fer	0,54	exigeant 0,61 S.
Bismuth	50,43	Bismuth	57,70	
Tellure	47,90	Tellure	36,28	
Soufre	zéro	Soufre	5,01	
	100,01		99,94	

Le tétradymite de Phénix renferme un peu de pyrite. Mais le rapport entre ses autres principes constituants lui assigne la formule

$$BiS^3 + 2BiTe^3.$$

C'est là aussi la formule qu'il faut assigner au minerai de Schubkau en Hongrie.

g) *Montanite,* $BiO^3,TeO^3 + Aq$ (ou bien $2Aq$). — Ce minerai se rencontre aussi dans le comté de Davidson, dans la Caroline du Nord.

Incrustations terreuses, quelquefois écailles pseudomorphiques avec le tétradymite. Couleur blanc-jaunâtre, verdâtre ou rougeâtre. Eclat cireux passant au terreux. Dureté, environ 3. Cassant.

Ce minéral chauffé seul dégage de l'eau ; avec l'acide HCl concentré, dégage du chlore. Offre au chalumeau les réactions du tellure et du bismuth.

L'analyse a fourni :

	(Montana.) I.	(Davidson.) II.	(Davidson.) III.
Oxyde ferrique	0,56	1,26	0,32
Oxyde de plomb	0,39	»	»
Oxyde de cuivre	»	1,04	1,08
Oxyde de bismuth	66,78	68,78	71,90
Acide tellurique	26,83	25,45	23,90
Eau	5,94	3,47	2,80
	100,00	100,00	100,00

3) *Barnhardtite*, d'Arizona. — Ce minéral a été rencontré parmi les minerais de cuivre, associé à : cuivre natif, cuprite, chalcopyrite, pyrite, chrysocolle, malachite et brochantite. Il renferme :

Cuivre	50,41
Fer	20,44
Soufre	28,96
	99,81

4) *Cosalite* (nouveau minéral), $2PbS + BiS^3$. — Se rencontre dans les mines d'argent du Cosala, province du Sinaloa au Mexique, disséminé dans du quartz pur et blanc. Structure cristalline peu distincte, probablement de forme rhombique, légèrement strié longitudinalement, fracture inégale, éclat métallique, coloration gris de plomb, tendre, cassant. Se trouve associé à de la cobaltine. Un peu de plomb se trouve ordinairement remplacé par de l'argent.

	I.	II.	III.	IV.
Plomb	37,72	33,99	40,32	38,79
Argent	2,48	2,81	2,65	3,21
Bismuth	39,06	37,48	41,76	42,77
Soufre	15,59	15,64	15,27	15,23
Cobalt	2,41	4,22	»	»
Arsenic	3,07	5,37	»	»
	100,33	99,51	100,00	100,00

M. Genth a en outre analysé de la boulangerite de Nevada, de la panabase ($4RS + SbS^3$), et de la brochantite ($CuO,SO^3 + 3CuO,HO$), ces deux derniers minéraux d'Arizona. E. K.

Sur la wilsonite, par M. E. W. ROOT (1).

Sous le nom de wilsonite, le Dr Sterry Hunt a décrit un minéral de Bathurst, C. W., constitué principalement par un silicate hydraté d'alumine et de potasse.

(1) *Sillim. Amer. Journ.*, 1868, n° 133, p. 47.

Il y a quelques années, le professeur Root trouva près d'Oxbow sur la route menant aux mines de plomb de Rossie, dans le comté de Saint-Lawrence, associée à de la calcite, à de l'amphibole verte (pargasite) et à de la stéatite (rensselaerite d'Emmons) et avec des paillettes de graphite disséminées dans toute la masse, un minéral ressemblant à la scapolite rose de Bolton (Massachusets), mais s'en distinguant par une dureté beaucoup moins grande.

Ce minéral, par ses propriétés physiques, ses réactions au chalumeau et la manière dont il se comporte avec les acides ressemble extrêmement à la wilsonite de M. Hunt.

Il se rencontre en masses prismatiques, couleur fleur de pêcher, présentant deux clivages à angles droits l'un relativement à l'autre. Sa dureté = 3,5; sa pesanteur spécifique = 2,77 à 2,78. Son éclat est vitreux et il est translucide en fragments minces; au chalumeau, il se tuméfie et fond facilement en un émail blanc. Les acides concentrés le décomposent, la silice se séparant sous forme pulvérulente.

Le minéral est mélangé assez intimement d'environ 15 p. % de calcaire, qu'on peut éliminer au moyen d'acide chlorhydrique faible.

L'analyse a fourni :

		Wilsonite de Hunt.
Silice	47,46	47,70
Alumine	30,51	31,22
Magnésie	3,63	4,14
Chaux	0,53	0,39
Potasse	8,78	9,38
Soude	2,43	0,95
Eau	6,09	5,35
	99,43	99,13

La wilsonite présente une composition très-analogue à celle des minéraux appelés gieseckite, parophite, dysyntribite, et agalmatolite. Plusieurs minéralogistes la considèrent comme de la scapolite altérée, tandis que d'autres pensent qu'elle a toujours présenté sa composition actuelle et qu'elle n'est point le résultat d'une action métamorphique.

E. K.

Notices minéralogiques, par M. BEVERLY S. BURTON (1).

Enargite du Colorado, $3Cu^2S + AsS^5$. — A Willis Gulch, Colorado, on rencontre l'énargite, dans une veine, associée à de la pyrite ferrugineuse et à du quartz, sous forme de minerai d'un noir grisâtre, à bril-

(1) *Sillim. Amer. Journ.*, 1868, n° 133, p. 34.

lant éclat métallique et à clivage parfait. Sa dureté = 3; son poids spécifique = 4,43.

L'analyse a fourni :

	I.	II.
Soufre	31,46	31,67
Cuivre	47,34	47,82
Arsenic	17,67	17,93
Antimoine	1,25	1,50
Fer	1,17	0,91
	98,89	99,83

Ce minerai est identique avec le minerai du Pérou, analysé par Plattner (*Poggendorff's Annalen*, LXXX, 283), avec la soi-disant guayacanite du Pérou, analysée et décrite par Field, et avec l'énargite trouvée par le Dr Genth dans la mine de Brewer (Caroline du Sud).

Jamesonite argentifère, 2(Pb,Ag,Cu)S + SbS^3. — Ce minéral provenant des mines de Sheba, Star City, Nevada, d'une couleur blanc-bleuâtre, de texture massive ou grossièrement fibreuse, se trouve associé à du quartz, de la blende zincifère et de la panabase. Sa dureté = 2,5; sa densité = 6,03.

L'analyse a fourni :

	I.	II.
Soufre	»	19,06
Antimoine	29,08	29,45
Plomb	44,25	43,68
Argent	6,15	6,13
Cuivre	1,72	1,39
Fer	0,05	0,05
		99,76

La proportion d'argent de ce minéral semble indiquer une relation possible avec la brongnardite, sulfantimoniure de plomb et d'argent, dans lequel se rencontre des proportions atomiques égales de plomb et d'argent.

Panabase argentifère. — Ce minerai de la mine de Soto, Star City, Nevada, se rencontre en masses compactes, d'une couleur gris clair, associé à du quartz, de la blende et des pyrites. Son poids spécifique = 5,00. Il présente tous les caractères du cuivre gris et le globule de cuivre obtenu par la réduction du minéral grillé laisse à la compellation un globule relativement assez considérable d'argent.

Deux analyses ont fourni les résultats suivants :

	I.	II.
Soufre	24,35	24,54
Antimoine	27,35	27,86
Cuivre	27,40	27,42
Argent	14,59	14,49
Zinc	2,31	»
Fer	4,27	»
Insoluble	0,35	0,56
	100,62	

Ces nombres correspondent exactement avec ceux obtenus par MM. Rose et Klaproth en analysant les panabases argentifères de Wolfach. E. K.

Sur l'achtaragdite et la grenatine, par M. R. HERMANN (1).

Dans la Sibérie orientale, à l'embouchure de la rivière Achtaragda, se trouve un minéral très-remarquable qu'on a pris pour de la serpentine, mais qui en diffère par certains caractères : c'est une combinaison homogène de grenat et de serpentine; l'auteur donne à ce minéral le nom de grenatine. Dans cette grenatine se trouvent englobés de beaux cristaux de grossulaire et des cristaux pseudomorphiques triakistétraédriques du minéral que M. Breithaupt a nommé *achtaragdite* et dont on ne possède pas encore d'analyses.

Grenatine. Minéral dur, opaque, d'un gris cendré à cassure mate; vu à la loupe, il paraît poreux. Dureté = 3; densité = 2,66. Chauffé, fond sur les arêtes en donnant une scorie noire; chauffé dans un tube, il dégage une eau empyreumatique. Il renferme :

Silice	41,09
Alumine	9,75
Oxyde ferrique	8,83
Oxyde ferreux	0,06
Chaux	16,10
Magnésie	17,92
Eau	6,25
Oxyde manganeux	traces.
	100,00

La discussion de cette analyse conduit l'auteur à envisager la grenatine comme renfermant de la serpentine,

$$\dot{M}g^3\ddot{S}i^2 + 2\dot{H},$$

(1) *Journal für praktische Chemie,* t. CIV, p. 179 (1868), n° 11.

et du grenat,

$$(Ca^5Fe)Si^3 + (Al^3/_2Fe^1/_2)Si^3,$$

dans la proportion de

Grenat	57,43
Serpentine	42,57

ce qui pourtant aurait besoin de démonstration.

Achtaragdite. M. Auerbach pense que ce minéral était primitivement du grenat; l'auteur ne le pense pas, car la forme de triakistétraèdres se présente rarement pour les grenats, et on n'a pas trouvé d'achtaragdite ayant la forme habituelle du grenat. La surface des cristaux d'achtaragdite est formé d'une croûte mince, d'un aspect vitreux, à la loupe d'un gris cendré; tandis que la masse intérieure est terreuse, presque blanche et happe à la langue. Le minéral pulvérisé fait légèrement effervescence avec les acides. Il est fusible sur les arêtes, en donnant une scorie grise. Il renferme :

Silice	28,27
Alumine	13,06
Oxyde ferrique	14,07
Oxyde ferreux	0,42
Chaux	14,41
Magnésie	20,07
Acide carbonique	1,00
Eau	8,64
Oxyde manganeux	traces.
	99,94

ce qui représente une combinaison de 70,23 parties de grenat et 28,71 parties d'hydrate de magnésie plus ou moins carbonatée.

L'auteur émet l'hypothèse que l'achtaragdite était primitivement un mélange de 1 molécule de grenat et de 2 molécules de boracite,

$$Mg^3Bo^4,$$

cette dernière s'étant décomposée sous l'influence de la vapeur d'eau qui aurait entraîné l'acide borique.

Sur des gisements particuliers d'or et d'argent en Californie,
par M. B. SILLIMAN (1).

Dans les collines situées en avant de la chaîne de la Sierra-Nevada et spécialement à Whisky hill, comté des placers et à Quail hill, comté de Calaveras, en Californie, on observe des dépôts ocreux désignés par

(1) *Sillim. Americ. Journ.*, 1868. n° 133, p. XLV, p. 92.

les mineurs sous le nom de *rouille de fer* (Iron Rust), bien au-dessous des localités aurifères ordinaires de la Sierra. Ces dépôts renferment des minerais de cuivre, mais non en quantité suffisante pour être exploités avec avantage pour ce métal, mais par contre ils contiennent aussi, de l'or et de l'argent, que la nature très-friable de la matière rend d'une extraction assez facile et comparativement peu dispendieuse.

D'une tonne de minerai, M. Sillimann a retiré pour 35 dollars d'or et pour 15 dollars d'argent. En grand, on n'obtient cependant par tonne que 29 dollars d'or et près de 6 dollars d'argent.

La roche paraît avoir été originairement un schiste talceux et chlorétique, quelquefois micacé, englobant des masses d'argilite et de quartz, et le tout imprégné fortement de sulfures pour la majeure partie de fer, mais aussi en partie de cuivre, de zinc et de plomb.

Ces sulfures ont subi une décomposition presque complète, se transformant en dépôts ocreux tendres, de teintes variées rouges et jaunes, qui colorent la roche d'une manière assez brillante; aussi les mineurs ont-ils donné le surnom de « calico Rocks » à ces roches ainsi teintées. Cette oxydation des sulfures s'est étendue aussi loin que l'air atmosphérique pouvait pénétrer et probablement jusqu'au point où l'eau se trouve constamment, ce qui à Quail hill paraît avoir lieu à 170 pieds de profondeur au-dessus du sommet de la colline.

Des bancs de porphyre et autres roches semblables avaient divisé les grands filons métallifères dans la direction des couches stratifiées. Ces bancs ont participé à la décomposition générale, car on les trouve transformés entièrement en kaolin et lithomarge.

Il est bien évident que les pyrites contenaient à la fois de l'or et de l'argent, car ces deux métaux se rencontrent dans les deux localités disséminés avec une remarquable uniformité dans les roches métallifères. A Whisky hill, des dendrites d'argent métallique sont visibles sur les masses talceuses colorées en vert par la malachite ou la chrysocolle : l'or est rarement visible étant caché par les matières ocreuses et fortement colorées; mais en les lavant, il est rare de ne pas rencontrer ce métal soit en grains angulaires, soit en paillettes plus ou moins petites.

Lorsque les sulfures se sont oxydés en passant à l'état d'acide sulfurique et de sulfates (qui ont disparu pour la majeure partie par l'effet des pluies et des drainages), les deux métaux précieux sont restés en place ou ont été entraînés seulement à de petites distances. C'est là, sans aucun doute, l'origine de ces dépôts aurifères trouvés dans des

localités si éloignées des roches aurifères de la Sierra supérieure et si distantes des matériaux auxquels on attribue ordinairement l'existence de l'or dans les placers.

A Whisky hill, de même qu'à Quail hill, on rencontre les minéraux suivants :

Or, argent et cendres métalliques : cuivre oxydulé rouge; malachite; azurite (carbonate bleu de cuivre); chrysocolle (silicate de cuivre); cyanosite (vitriol bleu); cuivre sulfuré; pyrite cuivreuse; blende zincifère; galène; pyrites ferrugineuses; alun; coquimbite (vitriol vert); sulfate de baryte; hématite (variétés terreuses); kaolin, lithomarge et autres silicates de magnésie et d'alumine, provenant de la décomposition des roches chlorétiques et talceuses. E. K.

Sur un fer météorique du Mexique, par M. J. LAWRENCE SMITH (1).

L'échantillon (qui pourrait bien être un fragment de la grande masse de fer météorique envoyée en France par le maréchal Bazaine) avait été donné avec d'autres minéraux à la Société philosophique américaine par M. Poinsett, qui avait été chargé d'affaires des Etats-Unis au Mexique.

Le morceau pesant environ 250 grammes ne montre cependant aucune surface de fracture ou de coupure; un bout seulement était fortement refoulé, comme si la pièce avait servi de marteau. Un fragment fut détaché sur une face hexagonale et présentait un certain arrangement cristallin.

La structure est en éminemment cristalline; sur la face coupée, les lamelles cristallines ont plus de 1 1/2 millim. d'épaisseur et forment entre elles les angles ordinaires.

Les figures de Widmanstetten se développent d'une manière très-distincte par l'action des acides. Le poids spécif. = 7.72.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

Fer	91,103
Nickel	7,557
Cobalt	0,763
Phosphore	0,020
Soufre	traces
Cuivre	traces
	99,443

E. K.

(1) *Sillim. Amer. Journ.*, 1868, n° 133, p. 77.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur le bénylène, par MM. A. BAUER et E. VERSON (1).

D'après MM. Reboul et Truchot, il existe une série d'hydrocarbures isomérique avec ceux de la série de l'acétylène G^nH^{2n-2} et résultant de la condensation d'hydrocarbures

$$G^nH^{2n-1} \text{ soit } \left.\begin{matrix} G^nH^{2n-1} \\ G^nH^{2n-1} \end{matrix}\right\};$$

d'après les mêmes auteurs, le rutylène $G^{10}H^{18}$ n'est pas un homologue de l'acétylène, mais du diallyle; l'homologue $G^{10}H^{18}$ est le *décénylène* obtenu à l'aide de l'hydrure de décyle contenu dans les pétroles d'Amérique.

Le *bénylène* $G^{15}H^{28}$ obtenu par M. Bauer, en partant du triamylène, et considéré par lui comme un homologue de l'acétylène, devrait également appartenir à la série isomérique de celle de l'acétylène; c'est pour trancher cette question que les auteurs ont entrepris de nouvelles recherches sur le bénylène. Du triamylène pur, dissous dans l'éther et entouré d'un mélange réfrigérant, fut additionné de brome en quantité suffisante pour le transformer en bromure, puis le tout fut traité par de la potasse alcoolique. Le produit de la réaction, chauffé à 100° pour chasser tout l'éther, fut alors soumis à la distillation; le produit distillé, lavé à l'eau, renfermait encore quelques centièmes de brome et d'oxygène, ce dernier étant dû sans doute à la présence d'un éther mixte $G^{15}H^{29}G^2H^5O$. Les parties les plus volatiles furent encore traitées par la potasse alcoolique, puis par le sodium, puis soumises à la distillation fractionnée. Ce qui passe entre 223 et 228° a sensiblement la composition du bénylène $G^{15}H^{28}$. Cet hydrocarbure (dens. à 0° = 0,9114) se combine directement à 2 atomes de brome pour former le bromure $G^{15}H^{28}Br^2$ qui, traité par la potasse alcoolique comme ci-dessus, fournit un nouvel hydrocarbure $G^{15}H^{26}$ bouillant à 220°, plus léger que l'eau et d'une odeur caractéristique faible.

Le mode de formation du bénylène est tout à fait semblable à celui du rutylène, et il n'est pas à supposer que ces deux hydrocarbures appartiennent à deux séries homologues différentes.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 94 (1868), n° 10.

Mais on ne peut pas dire que le bénylène soit au triamylène absolument ce que le rutylène est au diamylène, et on peut représenter le bénylène par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^5H^9 \\ C^5H^{10} \\ C^5H^9 \end{matrix}\right\}$$

qui exprime que cet hydrocarbure renferme deux restes C^5H^9 réunis par l'amylène diatomique C^5H^{10}; le bénylène représente donc une combinaison d'amylène et de rutylène.

Sur un homologue de l'éthylène obtenu avec le chlorure d'hexylidène, par M. GEIBEL et H. L. BUFF (1).

— Note préliminaire. —

Le sodium agit énergiquement sur le chlorure d'hexylidène (hydrure d'hexyle bichlorée) à 90°; on ajoute le métal peu à peu par petites portions, il se produit du chlorure de sodium, ainsi qu'une masse gélatineuse qui semble être une combinaison de sodium et de carbure d'hydrogène. On chauffe; l'hexylène formé et l'éther indécomposé se volatilisent. On sépare le carbure de l'éther par la distillation, et on renouvelle l'action du sodium jusqu'à ce que presque tout le chlorure soit décomposé.

Il se produit dans l'expérience des auteurs plus de 56 p. % d'hexylène, en même temps qu'il se dégage des gaz combustibles et de l'acide chlorhydrique.

La majeure partie du carbure bout de 68 à 71°; le reste, de 58 à 68° et de 71 à 87°. La densité du produit passant de 68 et 71° est 0,702 à 0°.

L'hexylène se combine avec le brome en produisant un sifflement et en fournissant un liquide lourd et limpide; chauffé pendant 24 heures à 160° en vase clos avec de l'acide chlorhydrique fumant en excès, il se transforme presque en entier en chlorhydrate C^6H^{12},HCl bouillant de 125 à 130°. Densité, 0,892 à 23°. Ce dernier, exposé pendant 12 heures à une température de 160° en tube scellé avec de l'acétate de plomb et de l'alcool, fournit de l'acétate d'hexyle. Il ne se forme pas trace d'hexylène.

Le chlorhydrate d'hexylène des auteurs paraît être identique avec le chlorure d'hexyle que Pelouze et M. Cahours ont obtenu avec l'hydrure de caproyle (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 110. [Nouv. sér., t. LXIX.] Janvier 1868.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. I, p. 21 (1864).

Sur quelques combinaisons phosphorées,
par M. H. WICHELHAUS (1).

Une molécule de trichlorure de phosphore, en agissant sur deux molécules d'alcool, donne probablement

$$PCl(\text{O}\text{C}^2H^5)^2,$$

combinaison qu'on ne peut distiller, pas plus que celle obtenue avec le mercaptan. Si l'on dirige un courant de chlore dans un mélange de trichlorure de phosphore (1 molécule) et d'alcool (2 molécules), ce gaz est absorbé, il se forme du chlorure d'éthyle et il se produit une combinaison

$$P\text{O}^2Cl^2\text{C}^2H^5,$$

bouillant à 161° dans un courant d'hydrogène. Traitée par le carbonate d'argent en présence de l'eau, elle fournit de l'éthylphosphate d'argent. Le chlore ne l'attaque pas, même à l'ébullition; chauffée à 100° avec du brome, elle donne du bromure d'éthyle et un liquide qui, traité par le carbonate d'argent et l'eau, possède l'odeur de l'acide hypochloreux.

Le *phosphite d'éthyle*, traité par Cl ou Br, donne du chlorure ou du bromure d'éthyle, et le liquide restant, traité par l'eau et le carbonate d'argent, donne du *diéthylphosphate* dont le sel de plomb fond à 180°. Le phosphate d'éthyle abandonne également du bromure d'éthyle lorsqu'on le traite par le brome.

Le zinc-éthyle agit énergiquement sur le *chlorure éthylphosphoreux* et donne un composé soluble dans l'eau, d'où la potasse sépare de l'*oxyde de triéthylphosphonium*.

Le trichlorure de phosphore s'échauffe au contact du brome; mais la combinaison qui prend naissance ne cristallise que dans un mélange réfrigérant; à chaud, elle se décompose de nouveau en se séparant en deux couches.

Une molécule PCl^3, avec de l'acide benzoïque et 1 molécule de brome, donne HBr, du chlorure de benzoïle et de l'oxychlorobromure de phosphore $PCl^2(\text{O}Br)$ bouillant de 134 à 137°.

(1) *Deutsche Chemische Gesselsch. Berlin*, 1868, p. 77.

Sur l'acide amylendisulfinique, par M. Fr. ILSE (1).

Le zinc-éthyle réagit très-énergiquement sur le sulfite de chlorure de carbone ; la réaction pourrait avoir lieu suivant l'équation :

$$(C^2Cl^3)[S^2O^4]Cl + ZnC^4H^5 = C^2Cl^3[S^2O^2]O^2Zn + C^4H^5Cl ;$$

dans le fait, le chlore placé extérieurement et le zinc s'échangent, mais l'action va plus loin, car on obtient un acide

$$C^2\begin{cases} C^4H^5(S^2O^2)O,HO \\ C^4H^5(S^2O^2)O,HO, \end{cases}$$

que l'auteur nomme *acide amylendisulfinique* et dont la formation a lieu sans doute en deux phases; dans la première, il se produit du *trichlorométhylsulfite de zinc* d'après l'équation ci-dessus; dans la seconde phase, celui-ci est décomposé à son tour :

$$\underset{\text{Trichlorométhylsulfite de zinc.}}{2(C^2Cl^3)[S^2O^2]O,ZnO} + 2ZnC^4H^5 = \underset{\text{Amylendisulfinate de zinc.}}{C^2\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{cases}\begin{bmatrix} S^2O^2 \\ S^2O^2 \end{bmatrix}O^2,2ZnO} +$$

$$2ZnCl + C^2Cl^4.$$

Le perchlorure de carbone ainsi formé est lui-même décomposé par le zinc-éthyle en donnant de l'éthylène, du propylène, du chlorure d'éthyle et du chlorure de zinc ; ces derniers produits paraissent en effet se former.

A une solution de sulfite de chlorure de carbone dans 3 parties d'éther pur, séchée préalablement par du chlorure de calcium, on ajoute goutte à goutte du zinc-éthyle, en refroidissant fortement ; la réaction est extrêmement vive et ne se calme qu'après l'addition de 4 molécules de zinc-éthyle à 1 molécule de sulfite ; néanmoins il ne faut pas sortir le produit du mélange réfrigérant, car il entre aussitôt en ébullition. C'est un liquide d'une odeur camphrée très-pénétrante; on le met en rapport avec un réfrigérant ascendant, puis on en élève peu à peu la température en le chauffant finalement au bain-marie; puis on distille l'éther et on verse le résidu dans l'eau pour décomposer le zinc-éthyle en excès. La solution renferme du chlorure de zinc et le sel de zinc du nouvel acide; on précipite par la baryte, puis on élimine celle-ci par de l'acide sulfurique, enfin on neutralise la liqueur par du carbonate d'argent. Le sel d'argent qui se forme est soluble, mais incristallisable et très altérable ; il faut le transformer de nouveau en sel

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 145. Août 1868.

barytique. Celui-ci se dissout dans 3 à 4 parties d'eau bouillante et dans 6 à 8 parties d'eau froide; il est insoluble dans l'alcool absolu, il cristallise dans l'eau en écailles blanches renfermant 4HO qu'elles perdent à 100°. Ce sel renferme :

$$C^{10}H^{10}\begin{bmatrix}S^2O^2\\S^2O^2\end{bmatrix}O^2,2BaO + 4HO.$$

L'*amylendisulfinate de potasse* est déliquescent et soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en fines aiguilles renfermant 4HO.

Le *sel de zinc* cristallise de sa solution alcoolique bouillante en écailles brillantes blanc-jaunâtre; il est soluble dans l'eau, d'où il cristallise en grosses lames, avec 8HO.

Le *sel de plomb* est peu soluble dans l'alcool; il cristallise dans l'eau en magnifiques lamelles anhydres, d'un blanc éclatant.

L'acide libre, obtenu par le sel de plomb, forme par l'évaporation une masse sirupeuse incristallisable, très-soluble, qui se décompose par la distillation.

L'*acide amylendilsulfinique* est le seul acide bibasique dérivé de l'acide sulfureux.

L'auteur mentionne en terminant un produit secondaire, formant une huile dense, jaunâtre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et d'une odeur pénétrante, analogue à celle du camphre; cette huile est sulfurée et paraît distiller sans décomposition; l'auteur n'en a pas obtenu assez pour en faire l'étude.

Sur la synthèse des acides de la série lactique, par MM. E. FRANKLAND et B. F. DUPPA (1).

Action du zinc sur un mélange d'iodure d'amyle et d'oxalate d'éthyle. — Lorsqu'on fait digérer à 70° un mélange de quantités équivalentes d'oxalate d'éthyle et d'iodure d'amyle avec du zinc granulé, celui-ci se dissout peu à peu et il se dégage beaucoup d'hydrure d'amyle et d'amylène. La masse épaissie abandonne une nouvelle quantité d'hydrure d'amyle, lorsqu'on la traite par l'eau et qu'on chauffe légèrement; l'application d'une plus forte chaleur détermine la volatilisation d'eau, d'alcool amylique, d'iodure d'amyle et d'un liquide éthéré. Le produit distillé, desséché sur du chlorure de calcium, commence à bouillir à 132° environ; ce qui passe d'abord est principalement de l'alcool amylique et de l'iodure d'amyle. Le thermomètre monte ra-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 1. [Nouv. sér., t. LXVI.] Avril 1867.

pidement à 200°, et entre 200 et 205° il passe une grande quantité de liquide (A); ensuite la température s'élève de nouveau et on recueille une nouvelle portion de liquide entre 222 et 226° (B); le reste distille entre 260 et 264° (C).

La portion (A), convenablement fractionnée, fournit de l'*amylhydroxalate d'éthyle*

$$\begin{cases} CAmHHO \\ COAeO. \end{cases}$$

Dans sa production, il y a deux phases qu'expriment les deux équations suivantes :

$$\text{I.} \begin{cases} COAeO \\ COAeO \end{cases} + Zn^5 + 4AmI = \begin{cases} CAm(Zn''Am)(OZn''Am) \\ COAeO \end{cases}$$

Oxalate d'éthyle.

$$+ \underset{\text{Amyléthylate de zinc.}}{Zn''AmAeO} + 2Zn''I^2.$$

$$\text{II.} \begin{cases} CAm(Zn''Am)(OZn''Am) \\ COAeO \end{cases} + 4H^2O = \underset{\text{Amylhydroxalate d'éthyle.}}{\begin{cases} CAmHHO \\ COAeO \end{cases}}$$

$$+ 2Zn''(HO)^2 + AmH + AmHO.$$

L'amylhydroxalate d'éthyle est un liquide transparent un peu huileux, d'un jaune paille faible, d'une odeur aromatique agréable et d'une saveur brûlante. Il bout à 203°. Densité : 0,9449 à 13°. Densité de vapeur trouvée : 5,4. Théorie : 6,0.

Le liquide (B) rectifié avec soin fournit un produit bouillant de 224 à 225° qui est de l'*amylhydroxalate d'éthyle éthylé*

$$\begin{cases} CAmHAeO \\ COAeO. \end{cases}$$

Les équations suivantes rendent compte de sa formation :

$$\text{I.} \underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{\begin{cases} COAeO \\ COAeO \end{cases}} + Zn''^4 + \underset{\text{Iodure d'amyle.}}{4AmI} = \begin{cases} CAm(Zn''Am)AeO \\ COAeO \end{cases}$$

$$+ \underset{\text{Amyloamylate de zinc.}}{Zn''AmAmO} + 2Zn''I^2;$$

$$\text{II.} \begin{cases} CAm(Zn''Am)AeO \\ COAeO \end{cases} + 2H^2O = \underset{\text{Amylhydroxalate d'éthyle-éthylé.}}{\begin{cases} CAmHAeO \\ COAeO \end{cases}} + AmH + Zn''(HO)^2.$$

Ce composé est un liquide oléagineux jaune paille, d'une odeur aromatique rappelant celles des combinaisons amyliques, d'une saveur

brûlante, bouillant de 224 à 225°. Densité : 0,9399 à 13°. Densité de vapeur trouvée : 6,29. Théorie : 6,92.

De la portion (C) soumise à des rectifications, on extrait du *diamyloxalate d'éthyle*

$$\left\{\begin{matrix}CAm^2HO\\COAeO\end{matrix}\right.$$

qui se produit en vertu des équations suivantes :

$$\text{I. }\left\{\begin{matrix}COAeO\\COAeO\end{matrix}\right. + Zn''^4 + AmI = \underset{\text{Zinc monamyldiamyloxalate d'éthylate.}}{\left\{\begin{matrix}CAm^2(OZn''Am)\\COAeO\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Amyléthylate de zinc.}}{Zn''AmAeO} + 2Zn''I^2;$$

$$\text{II. }\left\{\begin{matrix}CAm^2(OZn''Am)\\COAeO\end{matrix}\right. + 2H^2O = \underset{\text{Diamyloxalate d'éthyle.}}{\left\{\begin{matrix}CAm^2HO\\COAeO\end{matrix}\right.} + AmH + Zn''(HO)^2.$$

Ce corps ressemble par ses propriétés physiques aux deux composés précédents, mais il est plus épais. Sa densité est plus faible que celle des autres éthers de la même série; elle est égale à 0,9137 à 13°. Il bout à 260° environ. Densité de vapeur trouvée : 5,9. Théorie : 8,4.

La tendance à se décomposer qu'ont les éthers de cette série s'accroît en même temps que les atomes qui remplacent l'atome d'oxygène dans l'oxalate d'éthyle deviennent plus lourds (voir le tableau que donnent les auteurs dans leur Mémoire aux pages 10 et 11).

Acides correspondant aux éthers. — On obtient l'acide *amylhydroxalique*

$$\left\{\begin{matrix}CAmHHO\\COHO\end{matrix}\right.$$

en décomposant l'éther éthylique par la baryte, traitant la solution du sel de baryum ainsi obtenu avec de l'acide sulfurique en excès e en extrayant l'acide par l'éther. Après l'évaporation de l'éther, il reste une huile épaisse.

Les sels de calcium et de baryum constituent des masses blanches cristallines. Le résidu qui reste après la volatilisation des trois éthers décrits plus haut renferme de l'amylhydroxalate de zinc qui fournit l'acide sous forme de magnifiques petites feuilles cristallines nacrées, peu solubles dans l'eau, fusibles à 60°,5 et restant liquides pendant quelque temps après fusion, même à la température ordinaire. Ces cristaux sont gras au toucher et solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de baryum cristallise en larges feuilles nacrées ressemblant à de la paraffine et assez solubles dans l'eau. Le sel de cuivre constitue de petites feuilles d'un bleu clair peu solubles dans l'eau. On obtient l'*acide amylhydroxalique éthylé* en décomposant l'éther éthylique cor-

respondant par une solution alcoolique de potasse; on traite par l'acide sulfurique en excès et on extrait par l'éther. Après l'évaporation de l'éther, il reste une huile épaisse qui cristallise peu à peu. Les sels de baryum et d'argent sont solubles dans l'eau.

On extrait l'*acide diamyloxalique* du troisième éther en décomposant celui-ci par l'eau de baryte, après élimination de l'excès de baryte, le sel de baryte cristallise pendant l'évaporation sous forme de petites aiguilles élastiques qui, desséchées, ressemblent à de la laine. Ce sel est assez soluble dans l'eau bouillante et peu dans l'eau froide. L'acide diamyloxalique obtenu au moyen du sel de baryum se présente sous la forme de filaments soyeux et brillants, incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Cet acide fond à 122°, température plus élevée que celle qui correspond à la fusion des autres acides de la même série; un faible abaissement de température suffit pour le solidifier de nouveau. A une température plus élevée, il se sublime et se condense sur un corps froid en flocons neigeux blancs cristallins.

Action du zinc sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'oxalate d'amyle. — Lorsqu'on met en digestion à une température comprise entre 50 et 60° des quantités équivalentes d'oxalate d'amyle et d'iodure d'éthyle avec un excès de zinc granulé, la réaction n'est pas énergique; si après quelque temps on ajoute de l'eau et si l'on soumet à la distillation, il passe un liquide huileux qui, rectifié, fournit de l'alcool amylique et du *diéthoxalate d'amyle*

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{CAe^2HO}\\ \mathrm{COAmO.}\end{matrix}\right.$$

La réaction est exprimée par les deux équations suivantes :

$$\text{I. }\left\{\begin{matrix}\mathrm{COAmO}\\ \mathrm{COAmO}\end{matrix}\right. + \mathrm{Zn^4} + \mathrm{AeI} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}\mathrm{CAe^2(OZn''Ae)}\\ \mathrm{COAmO}\end{matrix}\right.}_{\text{Zinc monéthyle-diéthyloxalate d'amyle.}} + \mathrm{Zn''AeAmO} + \mathrm{2ZnI^2};$$

$$\text{II. }\left\{\begin{matrix}\mathrm{CAe^2(OZn''Ae)}\\ \mathrm{COAmO}\end{matrix}\right. + \mathrm{2H^2O} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{CAe^2HO}\\ \mathrm{COAmO}\end{matrix}\right. + \mathrm{AeH} + \mathrm{Zn''(HO)^2}.$$

Le diéthoxalate d'amyle est un liquide huileux incolore, transparent, d'une odeur agréable rappelant les composés amyliques. Il est insoluble dans l'eau, miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Densité : 0,93227 à 13°. Il bout à 225°. Densité de vapeur trouvée : 6,74. Théorie : 6,97. Ce composé est isomérique avec l'amylhydroxalate d'éthyle éthylé décrit plus haut. Leurs propriétés physiques se ressemblent, mais les alcalis ne les décomposent pas de la

même façon. L'amylhydroxalate d'éthyle éthylé fournit de l'alcool éthylique et un sel de l'acide amylhydroxalique éthylé, tandis que le diéthoxalate d'amyle se décompose en alcool amylique et en un diéthoxalate.

Action du zinc sur un mélange d'iodure d'amyle et d'oxalate d'amyle. — Des quantités équivalentes d'iodure d'amyle et d'oxalate d'amyle légèrement chauffées avec du zinc réagissent vivement; il se dégage de l'hydrure d'amyle et de l'amylène et le résidu se prend en une masse gommeuse qui, distillée avec de l'eau, fournit un liquide huileux; il y a tout lieu de croire qu'il se forme des éthers analogues à ceux qui se produisent par l'action du zinc sur un mélange d'iodure d'amyle et d'oxalate d'éthyle, avec la différence qu'ici ce sont des éthers amyliques. Deux de ces éthers ont été isolés. L'un, le diamyloxalate d'amyle,

$$\begin{cases} CAm^2HO \\ COAmO \end{cases}$$

bout de 280 à 290° et se produit en vertu des équations suivantes :

$$\text{I.} \begin{cases} COAmO \\ COAmO \end{cases} + Zn^4 + 4AmI = \underset{\text{Zinc monamyldiamyl-oxalate d'amyle.}}{\begin{cases} CAm^2(OZn''Am) \\ COAmO \end{cases}} + Zn''AmAmO + 2Zn''I^2;$$

$$\text{II.} \begin{cases} CAm^2(OZn''Am) \\ COAm \end{cases} + 2H^2O = \begin{cases} CAm^2HO \\ COAmO \end{cases} + AmH + Zn''HO^2.$$

L'autre éther, qui bout de 215 à 220°, est du caproate d'amyle.

Le travail des auteurs se termine par des considérations fort intéressantes sur la classification des nombreux acides de la série lactique, leurs isoméries et leurs modes de décomposition; nous regrettons que les limites de ce recueil nous interdisent d'en entretenir le lecteur.

Sur l'action du sodium et de l'iodure d'isopropyle sur l'éther acétique, par MM. E. FRANKLAND et B. F. DUPPA (1).

Lorsqu'on traite les dérivés sodés de l'éther acétique préparés suivant les indications des auteurs (2) par un excès d'iodure d'isopropyle et qu'on fait chauffer au bain-marie le mélange pendant vingt-quatre heures dans un matras mis en communication avec un réfrigérant de Liebig vertical, il se forme différents produits qu'on sépare par la distillation. A 100°, il passe principalement de l'acétate d'éthyle, de l'io-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 78. [Nouv. sér., t. LXIX.] Janvier 1868. — *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. V, p. 102.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 205.

dure d'isopropyle et de l'éther mixte d'isopropyle et d'éthyle. Le résidu, additionné d'eau aiguisée d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide, fournit, lorsqu'on le distille, une huile d'une odeur agréable en même temps que de l'eau; on ajoute du chlorure de calcium, on dessèche et on soumet à la distillation; celle-ci commence vers 70° et s'élève parfois jusqu'à 300°. Le produit passant avant 100° renferme surtout de l'acétate d'éthyle, de l'iodure d'isopropyle et de l'alcool; il passe ensuite en abondance deux combinaisons, dont l'une bout vers 135° et l'autre à 200° environ.

Isopropacétone-carbonate d'éthyle. — La portion distillant à 200°, convenablement rectifiée, fournit un liquide bouillant à 201° sous la pression de 0,7584 mètres. C'est l'isopropacétone-carbonate d'éthyle

$$\begin{matrix} COMe \\ C\beta PrH \\ COAeO \end{matrix} \quad \beta Pr = CMe^2H,$$

qui se produit en vertu de l'équation suivante :

$$\left\{\begin{matrix} COMe \\ CNaH \\ COAeO \end{matrix}\right. + \beta PrI = \begin{matrix} COMe \\ C\beta PrH \\ COAeO \end{matrix} + NaI.$$

Sodacétone-carbonate d'éthyle. Iodure d'isopropyle. Isopropacétone carbonate d'éthyle.

Il est incolore, huileux, d'une odeur rappelant la paille en décomposition et d'une saveur piquante. Il est insoluble dans l'eau, mais miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Sa densité à 0° est 0,98046. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,92 (théorie 5,94). Il n'a pas d'action sur la lumière polarisée, tandis que le valérate d'éthyle, ainsi que les auteurs l'ont constaté, agit sur la lumière polarisée. Des solutions aqueuses bouillantes de potasse et de soude le décomposent rapidement; l'eau de baryte agit d'une manière analogue à l'ébullition; il se sépare du carbonate de baryum et il se forme un liquide volatil qui, convenablement purifié, constitue l'acétone

$$\begin{matrix} C\beta PrH^2 \\ COMe. \end{matrix}$$

C'est de l'acétone

$$\begin{matrix} CH^3 \\ COMe, \end{matrix}$$

dans lequel l'hydrogène est remplacé par de l'isopropyle.

L'isopropacétone est un liquide incolore limpide, mobile, d'une odeur fortement camphrée et d'une saveur brûlante; l'eau le dissout très-peu, mais l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Densité $=$ 0,81892 à 0°. Il bout à 114° sous la pression de $0^m,7584$
Densité de vapeur trouvée $=$ 3,48. Théorie $=$ 3,455.

Il ne réduit pas l'azotate d'argent à l'ébullition. Agité avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, il se concrète en une masse brillante de cristaux blancs.

L'isopropacétone est isomérique avec le méthyle-valéral bouillant à 120° découvert par M. Williamson; il l'est encore avec l'éthyle-butyral bouillant à 128° environ.

Parmi les produits de l'action du sodium et de l'iodure d'isopropyle sur l'acétate d'éthyle, il se forme encore du diisopropacétone-carbonate d'éthyle

$$\begin{matrix} \text{COMe} \\ \text{C}\beta\text{Pr}^2 \\ \text{COAeO.} \end{matrix}$$

Les auteurs n'ont pas isolé ce corps.

Acide isopropyle-acétique. — La portion du liquide bouillant à 135° signalée plus haut fournit, après des rectifications répétées, une certaine quantité d'un liquide bouillant de 134 à 135°. Ce composé est de l'isopropyle-acétate d'éthyle, c'est-à-dire de l'acétate d'éthyle dans lequel un hydrogène est remplacé par de l'isopropyle :

$$\left\{\begin{matrix} \text{C}\beta\text{PrH}^2 \\ \text{COAeO.} \end{matrix}\right.$$

Il prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$\underset{\text{Sodacétate d'éthyle.}}{\left\{\begin{matrix} \text{CNaH}^2 \\ \text{COAeO} \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Iodure d'isopropyle.}}{\beta\text{PrI}} = \underset{\text{Isopropyle-acétate d'éthyle.}}{\left\{\begin{matrix} \text{C}\beta\text{PrH}^2 \\ \text{COAeO} \end{matrix}\right.} + \text{NaI.}$$

L'isopropyle-acétate d'éthyle est un liquide incolore huileux, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'une odeur pareille à celle du valérate d'éthyle dont il est l'isomère. Densité : 0,8882 à 0° et 0,87166 à 18°. Il bout de 134 à 135° sous la pression de $0^m,7582$. Densité de vapeur trouvée : 4,64. Théorie : 4,49.

La potasse alcoolique décompose facilement l'isopropylacétate d'éthyle avec production d'isopropylacétate de potassium. L'acide isopropyle-acétique retiré de ce sel

$$\begin{matrix} \text{C}\beta\text{PrH}^2 \\ \text{COHO} \end{matrix}$$

est un liquide huileux incolore, transparent, un peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communique son odeur et sa réaction fortement acide. Son odeur est pareille à celle de l'acide valérique préparé avec l'alcool

amylique. Densité : 0,95357 à 0°. Il bout à 175°. Densité de vapeur trouvée : 3,479. Théorie : 3,52.

Le sel d'argent se présente sous forme de belles petites feuilles nacrées très-légères, assez stables à la lumière. 100 parties d'eau dissolvent à 10° 0,187 parties de ce sel.

L'acide isopropyle-acétique n'a pas d'action sur la lumière polarisée, mais l'acide valérique préparé avec l'alcool amylique dévie le plan de polarisation à droite. Ces deux acides ne présentent aucune autre différence notable dans leurs propriétés physiques. M. Wurtz (1) a trouvé que l'acide valérique n'avait pas d'action sur la lumière polarisée ; ce fait s'expliquera sans doute par l'existence de deux acides valériques, l'un actif, l'autre inactif, provenant des deux variétés d'alcool amylique (2) dont l'un n'a pas de pouvoir rotatoire et dont l'autre dévie le plan de polarisation de 20° à gauche. Il est possible que l'alcool amylique inactif renferme de l'isopropyle ; c'est ce que feront connaître les recherches ultérieures des auteurs.

Formation d'oxamide par le cyanogène, par MM. R. SCHMITT et GLUTZ (3).

Lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène dans de l'acide chlorhydrique concentré, celui-ci reste incolore ; après 12 heures, il s'en sépare des cristaux d'oxamide et les eaux-mères renferment de l'oxalate d'ammoniaque.

L'acide iodhydrique concentré provoque également la formation d'oxamide, mais il y a en même temps de l'iode mis en liberté ; les eaux-mères contiennent de l'acide cyanhydrique et de l'iodure d'ammonium.

Sur l'acide succinique dérivé de l'acide chloropropionique, par MM. ELLER et WICHELHAUS (4).

L'acide succinique, dérivé de l'acide chloropropionique par la transformation de ce dernier en acide cyanopropionique et la décomposition de celui-ci par la potasse, fond à 129°,5 ; il se dissout à la température ordinaire dans 5 parties d'eau. Son sel potassique ne précipite pas le hlorure ferrique ; son sel d'argent se colore peu par la dessiccation.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 275.

(2) Pasteur, *Comptes rendus*, t. LXI, p. 296, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 265.

(3) *Deutsche Chemische Gesellch. Berlin*, 1868, p. 66.

(4) *Deutsche Chemische Gesselsch. Berlin*, 1868, p. 98.

Sur les acides valérianiques naturel et artificiel, par M. STALMANN (1).

On a émis l'opinion que l'acide valérianique naturel et l'acide obtenu à l'aide de l'alcool amylique ne sont pas identiques, ces acides présentant certaines différences : c'est pour établir ce fait que l'auteur a étudié comparativement quelques sels de ces deux acides. L'acide valérianique naturel, provenant d'une fabrique d'huiles essentielles, bouillait à 175° ; l'acide obtenu par l'oxydation de l'alcool amylique bouillait à 174°,6. Le *sel barytique* de l'acide naturel cristallise dans le vide en grandes lamelles,

$$C^{10}H^9O^3,BaO + 2aq,$$

tandis que le valérianate artificiel forme constamment un sirop incristallisable.

Le sel de strontiane, préparé par le carbonate de strontiane et l'acide naturel, cristallise mieux que celui obtenu par l'acide artificiel ; ces deux sels éprouvent une légère décomposition à 100°. Les *valérianates de zinc* cristallisent l'un et l'autre en lamelles fusibles vers 80° ; le sel de l'acide naturel cristallise mieux que l'autre.

Les deux valérianates de quinine sont identiques, comme l'a déjà fait voir M. Lucien Bonaparte, qui lui a attribué 3 $^1/_3$ p. $^0/_0$ d'eau de cristallisation ; d'après l'auteur, la perte que le sel éprouve à 100° est due à de l'acide valérianique et non à de l'eau ; en conséquence, sa formule est :

$$C^{40}H^{24}Az^2O^4,HO,C^{10}H^9O^3.$$

La non-cristallisation du valérianate artificiel de baryte est la seule différence notable que l'on remarque entre les valérianates artificiels et naturels ; l'auteur se croit néanmoins en droit de conclure que les deux acides sont isomériques et non identiques.

Sur la réduction de l'acide azotique et de l'azotate d'éthyle par l'étain et l'acide chlorhydrique ; par M. W. LOSSEN (2).

L'hydroxylamine qui se forme par la réduction de l'azotate d'éthyle prend aussi naissance par la réduction de l'acide azotique ; la réaction suivante a servi à l'auteur pour constater ce fait.

Lorsqu'on ajoute un sel de cuivre, puis de la soude à la solution

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 129. Août 1868.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 399.

d'un sel d'hydroxylamine, l'oxyde de cuivre précipité se réduit aussitôt à l'état d'oxyde cuivreux; cette réaction, très-sensible, permet de déceler la présence de 1 partie de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 10000 parties d'eau. Pour obtenir de l'hydroxylamine par la réduction de l'acide nitrique, il ne faut pas concentrer la solution après la précipitation de l'étain par H^2S, car l'acide non réduit détruit l'hydroxylamine formée; il faut précipiter l'étain par la soude qui neutralise en même temps l'acide libre; par l'évaporation, l'azotate d'hydroxylamine reste alors mélangé à de l'azotate d'ammoniaque dont la séparation est très-difficile.

Si l'on dissout de l'étain dans de l'acide azotique étendu, sans addition d'acide chlorhydrique, il y a aussi formation d'hydroxylamine; mais l'auteur n'a pas encore trouvé une méthode satisfaisante pour obtenir l'hydroxylamine à l'aide de l'acide nitrique.

Les *sels d'hydroxylamine* se décomposent brusquement par la chaleur; ils ne renferment pas d'eau de cristallisation et forment très-facilement des solutions sursaturées. Le chlorhydrate et le sulfate cristallisent dans le système monoclinique; l'oxalate, dans le système triclinique (de Lang). Ce dernier est peu soluble dans l'eau froide. L'azotate $AzH^3O,HAzO^3$ cristallise difficilement, par l'évaporation lente, en une masse radiée; il est déliquescent, soluble dans l'alcool absolu; il se décompose vers 100°.

Phosphate d'hydroxylamine $(AzH^3O)^3H^3PO^4$. Très-peu soluble dans l'eau froide; il peut s'obtenir par double décomposition; vu au microscope, il apparaît sous forme de petits cubes; les cristaux plus volumineux sont indistincts; il perd de l'hydroxylamine par l'évaporation de sa solution.

Acétate $AzH^3O,C^2H^4O^2$. Cristallise de sa solution sirupeuse, additionnée d'un peu d'alcool; il cristallise en prismes de sa solution dans l'alcool absolu chaud. Très-soluble, mais non déliquescent; fusible à 87-88°.

Tartrate neutre $(AzH^3O)^2C^4H^6O^6$. Très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare par le refroidissement en gouttelettes qui se solidifient peu à peu, ou en lamelles nacrées.

Picrate $AzH^3O,C^6H^3Az^3O^7$. Se dépose en cristaux rouge-brun, mal formés, de sa solution aqueuse ou alcoolique; il est bien moins soluble dans l'éther ou la benzine, d'où il cristallise en petits prismes jaune-citron; fusible au-dessous de 100° en un liquide rouge qui se concrète en un gâteau cristallin ou qui se boursoufle subitement.

L'acide cyanhydrique se combine à l'hydroxylamine pour former une base isomérique de l'urée CH^4Az^2O (hydrocyanhydroxylamine?).

M. Dresler a obtenu de l'*hydroxylurée* par l'action du sulfate d'hydroxylamine sur le cyanate de potassium.

L'auteur n'a pas encore obtenu l'hydroxylamine anhydre; lorsqu'on ajoute de la magnésie à une solution concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine, il n'y a pas d'action à froid; à chaud l'hydroxylamine se décompose en dégageant de l'azote et de l'ammoniaque.

La potasse produit la même chose. Cette décomposition n'a pas lieu strictement selon l'équation

$$3AzH^3O = Az^2 + AzH^3 + 3H^2O,$$

car il paraît se former en même temps du protoxyde d'azote :

$$4AzH^3O = Az^2O + 2AzH^3 + 3H^2O;$$

il ne se forme pas de bioxyde.

On obtient des solutions d'hydroxylamine en ajoutant, par exemple, à une solution alcoolique de nitrate d'hydroxylamine de la potasse alcoolique. Les carbonates alcalins mettent l'hydroxylamine en liberté, en dégageant de l'acide carbonique. L'hydroxylamine précipite les sels de plomb, de fer, de nickel, de zinc, d'alumine et de chrome, sans redissoudre les précipités; la chaux et la magnésie ne sont pas précipitées.

On a vu quelle action réductrice exerce l'hydroxylamine sur les sels de cuivre; si avant la réduction on ajoute un excès d'hydroxylamine en solution aqueuse, l'oxyde de cuivre se redissout; cette solution est incolore et limpide; exposée à l'air, elle laisse séparer à la surface un dépôt brun-verdâtre qui se redissout par l'agitation, tant que la liqueur renferme un excès d'hydroxylamine; si l'on ajoute un alcali à la solution, il s'y forme un précipité d'oxydule de cuivre. L'hydroxylamine décolore la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre. Le sublimé corrosif donne par l'hydroxylamine un précipité qui est un instant jaune, mais qui se transforme rapidement en calomel; un excès d'hydroxylamine met du mercure métallique en liberté, avec dégagement de gaz.

Les sels d'argent sont également rapidement réduits, ainsi que le bichromate de potasse. Dans la plupart de ces réductions, l'hydroxylamine est tout à fait détruite; dans d'autres, elle éprouve des métamorphoses particulières que l'auteur n'a pas encore approfondies. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'étain en grand excès, l'hydroxylamine n'est pas attaquée.

Réduction de l'azotate d'éthyle. Il est probable que dans cette réduction il y a d'abord dédoublement en acide nitrique et alcool; néanmoins il y a des différences très-tranchées entre la réduction de l'éther nitrique et celle de l'acide nitrique ; dans cette dernière, quelle que soit la con-

centration, pouvu qu'il y ait un excès d'étain, il se forme toujours du sel stanneux (le sulfure est brun); dans la réduction de l'éther nitrique, au contraire, quel que soit l'excès d'étain, il se forme du sel stannique (sulfure jaune); il ne se forme de sel stanneux que si l'acide chlorhydrique est très-concentré, et il est à remarquer que c'est précisément dans ce cas, où l'élévation de température est la plus considérable, que l'éther azotique se dédouble le plus facilement.

D'après les déterminations de l'auteur, le meilleur rendement d'hydroxylamine a lieu avec les proportions suivantes: 120 grammes d'éther azotique, 400 grammes d'étain, 1,000 cent. cubes d'acide chlorhydrique (D=1,19) et 3,000 cent. cubes d'eau; ces quantités produisent environ 47 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine (il reste 123 grammes d'étain non attaqué).

Outre l'hydroxylamine et l'ammoniaque, la réduction de l'éther azotique donne naissance à de petites quantités de bases renfermant du carbone, dont les chlorhydrates se retrouvent dans les dernières eaux-mères qui ont laissé déposer les chlorhydrates d'hydroxylamine et d'ammoniaque. Pour isoler ces bases l'auteur, a précipité ces eaux-mères, étendues d'eau, par la soude pour séparer l'étain, l'oxyde de fer, la chaux (provenant des matériaux employés); il a neutralisé de nouveau la liqueur filtrée, l'a évaporée à sec et redissoute dans l'alcool; la solution alcoolique des chlorhydrates, renfermant encore du chlorhydrate d'hydroxylamine, est incristallisable; l'auteur a transformé ces chlorhydrates en sulfates, puis, ajoutant une quantité équivalente d'acide oxalique, il a précipité l'acide sulfurique par l'eau de baryte, concentré la liqueur filtrée renfermant les oxalates, et a additionné le résidu d'alcool absolu; après quelque temps, il s'est séparé des croûtes cristallines qu'on a purifiées par des lavages à l'alcool et par recristallisation. Ces cristaux sont de trois espèces; les moins solubles sont des tables rhomboïdales transparentes; en même temps que ceux-ci, ou peu après, se déposent des prismes réunis en étoiles, légèrement colorés, qu'on sépare facilement des premiers; enfin les eaux-mères de ceux-ci déposent des lamelles qui paraissent différentes des autres cristaux. Les cristaux prismatiques ont seuls pu être obtenus en assez grande quantité pour être étudiés. Ils constituent l'oxalate acide d'une base $AzC^4H^{11}O$, c'est-à-dire de *l'hydroxylamine diéthylée.*

Cet *oxalate acide* $AzC^4H^{11}O,C^2H^2O^4$ est assez soluble à froid, très-soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool bouillant d'où il se dépose en aiguilles microscopiques. La chaleur le décompose en dégageant des vapeurs ammoniacales, mais sans le charbonner.

L'*oxalate neutre* $(AzC^4H^{11}O)^2C^2H^2O^4$ cristallise dans l'eau en prismes rhomboïdaux aigus, insolubles dans l'alcool absolu.

Le *sulfate* $(AzC^4H^{11}O)^2H^2SO^4$ est incristallisable dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu d'où l'éther le sépare en lamelles microscopiques.

Le *chlorhydrate* est incristallisable ; sa solution alcoolique concentrée donne avec le chlorure de platine un précipité qui renferme :

$$2(AzC^4H^{11}O,HCl) + PtCl^4;$$

les solutions étendues ne fournissent ce sel que par l'évaporation, en lamelles hexagonales jaune-orange.

Le *phosphate* $(AzC^4H^{11}O)^2H^3PO^4$ cristallise en prismes peu solubles dans l'alcool absolu bouillant, d'où le sel cristallise en aiguilles capillaires.

Pour isoler la base $AzC^4H^{11}O$, il faut traiter un de ses sels par la potasse, agiter la solution avec de l'éther et soumettre la liqueur éthérée à la distillation ; il reste ainsi un liquide sirupeux très-alcalin, fort soluble dans l'eau et qui ne distille que difficilement avec la vapeur d'eau.

La solution aqueuse de cette base donne avec les sels de fer, de chaux, de cobalt, de nickel, de plomb, des précipités insolubles dans un excès de base. Elle donne avec le sulfate de cuivre un précipité blanc-bleuâtre, qui se dissout dans un excès de base avec une coloration violette qui ne disparaît ni par l'ébullition ni par l'action de la potasse. Le nitrate d'argent donne un précipité soluble dans un excès ; cette solution est réduite par l'ébullition avec de la potasse. Avec le bichlorure de mercure, il ne se produit qu'un trouble à froid, soluble dans un excès ; à chaud, il se produit un précipité volumineux.

On peut se demander si cette nouvelle base est de la *diéthylhydroxylamine*,

$$Az \left\{ \begin{matrix} OH \\ (C^2H^5)^2, \end{matrix} \right.$$

ou de l'*éthoxyléthylamine*,

$$Az \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ C^2H^5; \\ H \end{matrix} \right.$$

l'auteur ne se prononce pas encore à ce sujet, néanmoins il pense que cette base peut se former suivant les équations :

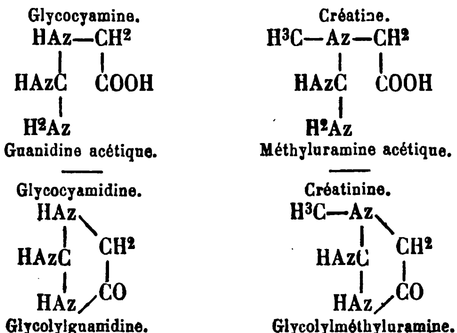
$$\underset{\text{Azotate d'éthyle.}}{Az \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ O^2 \end{matrix} \right.} + 3H^2 = \underset{\text{Ethoxylamine.}}{Az \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ H^2 \end{matrix} \right.} + 2H^2O$$

$$\text{et } \underset{\substack{\text{Ethoxylamine} \\ \text{(2 molécules.)}}}{2Az \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ H^2 \end{matrix} \right.} = \underset{\text{Hydroxylamine.}}{Az \left\{ \begin{matrix} OH \\ H^2 \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Aethoxyléthylamine.}}{Az \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right.}$$

L'auteur termine par quelques indications sur la préparation de l'azotate d'éthyle. Dans une cornue tubulée, on soumet à la distillation 400 grammes d'acide azotique pur (bouilli d'abord avec 15 grammes de nitrate d'urée par litre), 300 grammes d'alcool absolu du commerce et 100 grammes de nitrate d'urée; quand la moitié du mélange a distillé, on introduit peu à peu, par un entonnoir à robinet, une quantité, égale à la première, du même mélange d'alcool et d'acide; quand l'entonnoir est vide, on y remet du mélange. Les 100 grammes de nitrate d'urée suffisent pour 6 à 7 kilogrammes d'éther azotique; néanmoins s'il se produisait des vapeurs rouges, il faudrait en rajouter.

Sur la constitution des bases musculaires et sur la synthèse de la guanidine, par M. E. ERLENMEYER (1).

L'auteur représente les bases musculaires par les formules suivantes (2) :



Si cette interprétation est exacte, dans la synthèse de la glycocyamine de M. Strecker et dans celle de la créatine par M. Volhard, la cyanamide est retenue par l'azote et non pas par l'oxygène du glycocolle et de la sarkosine.

L'auteur a cherché à produire de la guanidine par fixation de la cyanamide sur l'ammoniaque, pour appuyer cette manière de voir. Il a dirigé un courant de chlorure de cyanogène dans de l'alcool ammoniacal, puis il a chauffé pendant quelque temps à 100° la cyanamide formée avec le sel ammoniac, et a pu constater la production de guanidine. Il est probable qu'on produirait de même de la méthyluramine en remplaçant l'ammoniaque par la méthylamine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 259. Mai 1868.

(2) $C = 12$; $O = 16$.

Sur la constitution de l'acide urique et de ses dérivés, par M. A. STRECKER (1).

Le dédoublement de l'acide urique en glycocolle, acide carbonique et ammoniaque, observé par l'auteur (2), l'a conduit à représenter l'acide urique parune chaîne fermée

$$\text{ƟO}\begin{cases}\text{Az(ƟAz)—AzH—ƟH}^2\\ \text{AzH — ƟO — ƟO}\end{cases}$$

et l'alloxane par

$$\begin{matrix} & \text{AzH—ƟO} & \\ \text{ƟO} & & \text{ƟO} \\ & \text{AzH—ƟO} & \end{matrix}$$

La transformation de l'acide urique en alloxane résulte de l'élimination de Az(ƟAz) à l'état d'urée; les alcalis, en agissant sur l'alloxane, la modifient en fixant de l'eau pour produire de l'acide alloxanique

$$\text{ƟO}\begin{cases}\text{AzH}^2\\ \text{AzH—ƟO.ƟO.ƟO.ƟH}\end{cases}$$

prêt à se dédoubler en urée et acide mésoxalique

$$\text{ƟO}\begin{cases}\text{AzH}^2\\ \text{AzH}^2\end{cases} \quad \text{et} \quad \text{ƟH.ƟO.ƟO.ƟO.ƟH.}$$

Par des formules analogues, qu'il serait trop long de reproduire ici, l'auteur rend compte des autres transformations de l'acide urique.

Action du chlorure stannique sur l'alcool amylique, par MM. A. BAUER et E. KLEIN (3).

Gerhardt a indiqué, au sujet de cette action, que l'alcool amylique se colore au rouge et fournit des cristaux décomposables par l'eau. Les auteurs ont ajouté peu à peu, à l'abri de l'air, du tétrachlorure d'étain à de l'alcool amylique refroidi à — 10-17° et ont obtenu une masse cristalline à peu près incolore, se décomposant à l'air en se colorant en rouge. Ces cristaux renferment :

$$\text{ƧnCl}^4 + 2(\text{Ɵ}^5\text{H}^{12}\text{Ɵ});$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 263.

(2) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. X, p. 250.

(3) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 249. Août 1868.

ils sont déliquescents et se décomposent au contact de l'eau ; ils se dissolvent dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone d'où ils peuvent recristalliser. Chauffés longtemps à 100°, puis distillés, ils donnent un liquide jaunâtre et des cristaux plumeux qui constituent l'hydrate

$$SnCl^4 + 3H^2O;$$

quant au produit liquide, il renferme de l'amylène et ses dérivés par condensation, ainsi que du chlorure d'amylène. Cette décomposion est exprimée par l'équation :

$$2[SnCl^4 + 2(C^5H^{12}O)] = SnCl^4,3H^2O + SnCl^2,H^2O + 3(C^5H^{10}) + C^5H^{10}Cl^2.$$

L'amylène lui-même, chauffé avec du tétrachlorure d'étain à 100°, fournit un corps cristallin blanc; puis, si l'on distille, on obtient du chlorure stanneux qui reste en partie comme résidu, de l'amylène chloré, du chlorure d'amylène, de l'amylène et des polymères de l'amylène; le liquide commence à bouillir à 40° et la température s'élève finalement à 400°.

Sur une nouvelle base homologue de la cyanéthine, par M. A. G. BAYER (1).

On sait que le cyanure d'éthyle, sous l'influence du sodium, se trans forme partiellement en un polymère, la cyanéthine ; il était probable que son homologue, l'acétonitrile, fournirait un homologue de la cyanéthine. C'est ce qu'a pu constater l'auteur : de l'acétonitrile pur qu'on laisse tomber goutte à goutte sur du sodium fournit du cyanure de sodium et les deux tiers environ de son poids de la nouvelle base

$$C^{12}H^9Az^3.$$

Elle est volatile et se sublime sans altération : elle donne des sels cristallisables avec les acides azotique, chlorhydrique, iodhydrique et autres ; elle est précipité sans altération, par la soude, de sa solution dans ces acides.

L'auteur s'est occupé de l'étude de cette base et de ses sels.

Action du prussiate de potasse sur l'éther monochloracétique, par M. LOEW (2).

M. Kolbe a préparé le premier l'acide cyanacétique, remarquable par sa transformation en acide malonique, sous l'influence de la po-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 514.

(2) *Sillim. Amer. Journ.*, mai 1868, n° 135, p. 383.

tasse. M. Heintz a obtenu l'acide sulfocyanacétique en faisant bouillir l'éther monochloracétique avec du sulfocyanate de potassium.

L'auteur a voulu s'assurer à son tour si le radical ferrocyanogène peut participer comme tel à une réaction semblable. Il a fait bouillir de l'éther monochloracétique dissous dans l'alcool pendant 4 à 6 heures avec du prussiate de potasse en poudre.

Il se forme graduellement du chlorure de potassium, et en même temps un composé bleu clair, amorphe, qui, exposé à l'air, devient bleu foncé et qui est sans doute du bleu de Prusse.

La liqueur filtrée, ayant été portée à l'ébullition avec de la potasse caustique, dégagea de l'ammoniaque; ce dégagement ayant cessé, on a sursaturé avec de l'acide sulfurique et l'on a agité avec de l'éther. En laissant évaporer l'éther on a obtenu des cristaux blancs d'acide malonique.

Le radical ferrocyanogène ne se comporte donc pas comme le sulfocyanogène; il se sépare en cyanure de potassium et en cyanure de fer. Le premier, réagissant sur l'éther chloracétique, produit du chlorure de potassium et de l'éther cyanacétique, et c'est ce dernier qui donne naissance à l'acide malonique. E. K.

Note sur la cellulose, par M. W. HENNEBERG (1).

En opérant de la manière suivante, on obtient de la cellulose plus pure que celle préparée par le procédé ordinaire. On fait macérer en vase bouché pendant 12 à 14 jours, à une température ne dépassant pas 15°, 1 partie de matière cellulosique sèche, foin, paille ou excrément de bétail, épuisée par l'eau, l'alcool et l'éther, avec 8/10 de partie de chlorate de potasse et 12 parties d'acide azotique d'une densité de 1,10. On étend d'eau, on filtre, on lave d'abord à l'eau froide, ensuite à l'eau chaude; on fait digérer pendant trois quarts d'heure environ à 60°, avec une solution ammoniacale faible (1 partie d'ammoniaque du commerce avec 50 parties d'eau). On filtre, on lave avec de l'ammoniaque froide jusqu'à ce que la liqueur passe incolore, enfin on lave avec de l'eau froide, de l'eau chaude, de l'alcool et de l'éther.

La matière ainsi obtenue, soumise à l'analyse, renferme un peu d'azote provenant de matières albuminoïdes, *mais point de chlore*, et présente la composition qu'exige la formule de la cellulose.

Ce procédé diffère peu de celui qu'a proposé M. F. Schulze et qui permet également d'obtenir de la cellulose pure exempte de chlore.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 130. [Nouv. sér., t. LXX.] Avril 1868.

Sur le nitroglucose, par M. CAREY LEA (1).

M. Carey Lea prépare le nitroglucose en faisant un mélange de parties égales d'acide sulfurique fumant de Nordhausen, d'acide sulfurique concentré ordinaire et d'acide nitrique le plus concentré possible de 1,5 de densité, laissant refroidir et y introduisant du sucre en poudre, en même temps qu'il agite de manière à obtenir une pâte mince. Le nitroglucose se sépare en masses tenaces et ductiles qu'on enlève avec une spatule au fur et à mesure qu'elles se forment et qu'on jette dans de l'eau froide. Une seconde addition de sucre fournira encore une certaine quantité de nitroglucose. La substitution du salpêtre à l'acide nitrique n'a point fourni de bons résultats.

Le nitroglucose doit être débarrassé le plus vite possible des acides qui l'imprègnent, pour éviter qu'il ne se décompose. A cet effet, on le malaxe dans l'eau; c'est une opération des plus désagréables; si on l'exécute avec les mains, la peau jaunit et est même attaquée. M. Carey Lea recommande de dissoudre le nitroglucose brut dans un mélange d'alcool et d'éther et de verser la solution dans beaucoup d'eau froide en agitant très-fortement. Ce procédé n'est cependant pas complétement satisfaisant et entraînerait des pertes.

Le nitroglucose bien préparé est un corps blanc brillant, tantôt pâteux et amorphe, tantôt cristallin et passant très-facilement de l'un de ces états à l'autre.

Précipité de sa solution dans le mélange d'éther et d'alcool, dans lequel il est extrêmement soluble, il est toujours pâteux et même presque liquide; il reste longtemps dans cet état, lorsqu'on opère sur une quantité tant soit peu considérable.

La meilleure manière de le conserver consiste à le maintenir sous l'eau. Peu à peu il y durcit et se transforme tantôt en une masse dure et amorphe, tantôt en un corps granuleux et cristallin. Il paraît être tout à fait insoluble dans l'eau. Ses propriétés explosives sont faibles. Bien desséché et touché avec un charbon rouge, il déflagre avec un petit bruit.

M. Monckhoven avait annoncé qu'une solution alcoolique de nitroglucose, conservée dans un endroit chaud, éprouve une décomposition, qui se manifeste par la propriété qu'acquiert la solution de précipiter abondamment le nitrate d'argent.

M. Carey Lea n'a pu reproduire cette réaction. Le nitrate d'argent

(1) *Silliman's American Journal*, mai 1868, n° 135, p. 381.

en solution alcoolique n'était précipité ni par la solution fraîche de nitroglucose, ni par une solution conservée pendant un mois, dans une fiole bouchée, à une température d'environ 37° centigr. E. K.

Sur quelques dérivés de l'acide mésithlénique, par MM. R. FITTIG et W. H. BRUECKNER (1).

Préparation du mésitylène. La meilleure méthode est la suivante : Dans une grande cornue tubulée, renfermant du sable sec, on introduit 1 vol. d'acétone commerciale, puis on y fait arriver lentement un mélange refroidi de 1 vol. d'acide sulfurique concentré avec 1/2 vol. d'eau ; on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures, puis on distille ; il passe d'abord de l'acétone aqueuse ; on change de récipient quand il se forme des stries huileuses dans le liquide distillé. Il passe alors une huile jaunâtre formée en grande partie de mésitylène. Le contenu de la cornue se colore en bleu indigo, en même temps qu'il se dégage SO^2 ; à la fin de l'opération, cette coloration disparaît. On décante la couche huileuse, on la lave à la soude et à l'eau, on la sèche et on la rectifie. Après plusieurs fractionnements et distillations sur du sodium, on obtient du mésitylène pur, constituant environ les deux tiers du liquide distillant primitivement entre 100 et 200°.

Parmi les produits qui accompagnent le mésitylène se trouve un hydrocarbure bouillant vers 196°, formant une combinaison dibromée fusible vers 200°, et qui paraît renfermer $C^{10}H^{14}$.

Combinaisons de l'acide mésitylénique. Quant à la préparation de cet acide, les auteurs renvoient aux publications antérieures (2).

Mésitylénate de magnésium $(C^9H^9O^2)^2Mg+5H^2O$. Cristallisé en prismes monocliniques solubles dans l'eau, à peu près autant à froid qu'à chaud, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Sel de zinc $(C^9H^9O^2)^2Zn$. Se sépare en fines aiguilles par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante. Peu soluble dans l'eau.

Sel de nickel $(C^9H^9O^2)^2Ni$. Se sépare en croûtes cristallines peu solubles, d'un vert clair ; il en est de même du *sel de manganèse* qui est couleur de chair.

Ether mésitylénique $C^9H^9O^2C^2H^5$. Liquide incolore, d'une odeur agréable de rose, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, qu'on obtient en traitant par l'acide chlorhydrique la solution alcoolique bouillante

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 42. Juillet 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 493.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 49.

d'acide mésitylénique. Plus dense que l'eau, bouillant à 241° et se concrétant en 0° en une masse cristalline.

Amide mésitylénique C^9H^9O,AzH^2. Le perchlorure de phosphore (1 partie) agit très-énergiquement sur l'acide mésitylénique (1 partie), celui-ci se liquéfie et il se dégage HCl et de l'oxychlorure de phosphore; le chlorure mésitylénique impur, ainsi obtenu, réagit vivement sur l'ammoniaque aqueuse, qui se prend presque entièrement en une bouillie cristalline de *mésitylénamide* qu'on purifie par des lavages à l'ammoniaque et par cristallisation dans l'eau bouillante. Ce sont de fines aiguilles incolores, fusibles à 133° et sublimables sans altération. Peu soluble dans l'eau froide, ce corps se dissout dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Les alcalis le transforment en ammoniaque et mésitylénate.

Combinaisons de l'acide nitromésitylénique. Cet acide prend naissance, comme produit secondaire, dans la préparation de l'acide mésitylénique.

Nitromésitylénate de magnésium $(C^9H^8(AzO^2)O^2)^2Mg+11H^2O$. Cristallise par l'évaporation de sa solution concentrée en prismes confus un peu plus solubles à chaud qu'à froid, très-solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Sel d'argent $C^9H^8(AzO^2)O^2.Ag$. Précipité floconneux soluble dans beaucoup d'eau bouillante, d'où il se sépare en mamelons incolores.

Sel de sodium $C^9H^8(AzO^2)O^2,Na$. Déliquescent, très-soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en prismes confus.

Les sels de zinc et de nickel cristallisent mal et ressemblent beaucoup aux mésitylénates.

Ether nitromésitylénique $C^9H^8(AzO^2)O^2C^2H^5$. Cristallise dans l'alcool en prismes courts et incolores, fusibles à 72°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud.

Acide amidomésitylénique $C^9H^9(AzH^2)O^2$. De l'acide nitromésitylénique fut traité par de l'étain et de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète. La solution, débarrassée d'étain par H^2S, fournit par l'évaporation des cristaux de chlorhydrate d'acide amidomésitylénique, qui se dédouble par une simple ébullition avec de l'eau. L'acide ainsi obtenu cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores et chatoyantes. Peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, il se dissout bien dans l'alcool bouillant ainsi que dans les alcalis et les acides. Fond à 235°, puis se décompose.

Le chlorhydrate $C^9H^9(AzH^2)O^2,HCl$ forme de longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau froide, surtout avec addition d'acide. Il cristal-

lise dans l'alcool en aiguilles ou en mamelons. Il se dédouble facilement sous l'influence de l'eau, ou par la dessiccation, mais point par l'alcool.

Sur l'existence de l'alcool propylique de fermentation. par M. YSSEL DE SCHEPPER (1).

L'auteur a constaté de petites quantités d'alcool propylique dans un alcool de grains; les portions bouillant entre 93 et 98°, après plusieurs rectifications furent mises à bouillir avec de la potasse caustique, puis distillées de nouveau ; le liquide distillé fut agité avec du carbonate de soude pour le dessécher; l'alcool ainsi desséché distillait entre 83 et 84°. Cet alcool fut en partie transformé en iodure bouillant entre 72 et 91°, mais dont la quantité fut insuffisante pour une étude plus approfondie. L'auteur regarde comme très-probable l'existence de l'alcool propylique de fermentation (2).

Sur les toluènes tétrachlorés et pentachlorés isomériques, par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (3).

I. La théorie indique quatre toluènes tétrachlorés isomériques,

$$C^7H^4Cl^4.$$

1. *Tétrachlorotoluol,* C^6HCl^4,CH^3. — Déjà décrit par M. Limpricht; il se forme par l'action prolongée du chlore sur le toluol en présence d'iode (jusqu'à ce que 100 grammes de toluène aient donné 250 grammes de produit); on sépare par distillation fractionnée le produit bouillant à 270° et on le fait cristalliser dans de l'alcool. Il fond à 92-95°. Très-stable ; l'acide azotique fumant l'attaque lentement.

2. *Chlorure de trichlorobenzyle,* $C^6H^2Cl^3,CH^2Cl$. — Se forme par l'action du chlore sur le trichlorotoluol bouillant. Bout à 273° sans décomposition. Il est liquide. Il renferme 1 atome de chlore faisant facilement la double décomposition : avec l'acétate de potassium, il donne l'acétate de trichlorobenzyle.

3. *Chlorure d'essence d'amandes amères bichlorée,* $C^6H^3Cl^2,CHCl^2$. — S'obtient par l'action du chlore sur le bichlorotoluol bouillant; liquide bouillant à 257°, sans décomposition. Il échange facilement 2 atomes de chlore : traité par l'eau, en vase clos, il donne un produit qui est

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 520.

(2) L'existence de cet alcool a été constatée récemment par M. Isidore Pierre et par M. Fittig. (*Réd.*)

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 276.

évidemment de l'*aldéhyde paradichlorobenzoïque*. L'acide chromique transforme en *acide paradichlorobenzoïque*,

$$C^6H^3Cl^2,CHCl^2 + O + H^2O = C^6H^3Cl^2,CO^2H + 2HCl.$$

4. *Trichlorure de monochlorobenzyle*, C^6H^4Cl,CCl^3. — Se prépare pa l'action du chlore sur le trichlorure de benzyle. Liquide bouillant sans décomposition à 245°. Chauffé à 170° avec de l'eau, il donne de l'*acide parachlorobenzoïque*.

II. *Toluènes pentachlorés*, $C^7H^3Cl^5$. — La théorie en indique quatre :

1. *Pentachlorotoluol*, C^6Cl^5,CH^3. — S'obtient comme le tétrachlorotoluol, en chauffant vers la fin; on le sépare de ce dernier par le sulfure de carbone qui ne dissout que difficilement le toluène pentachloré. Il cristallise dans la benzine, bout à 300° et fond à 218°. Très-stable : l'acide azotique concentré bouillant ne l'attaque pas.

2. *Chlorure de tétrachlorobenzyle*, C^6HCl^4,CH^2Cl. — Par l'action du chlore sur le tétrachlorotoluol bouillant. Liquide bouillant sans décomposition à 296-297°. Echange facilement 1 atome de chlore, par exemple, avec l'acétate de potassium.

3. *Chlorure de trichlorobenzyle*, $C^6H^2Cl^3,CHCl^2$. — Action du chlore sur le trichlorotoluol bouillant; liquide bouillant à 285°.

4. *Trichlorure de dichlorobenzyle*, $C^6H^3Cl^2,CCl^3$. — Action du chlore sur le dichlorure de benzyle bouillant. Liquide bouillant à 277° sans décomposition. Echange facilement 3 atomes de chlore : avec l'eau, il forme l'acide dichloroparabenzoïque,

$$C^6H^3Cl^2,CCl^3 + 2H^2O = C^6H^3Cl^2,CO^2H + 3HCl;$$

avec l'alcool absolu, il donne l'éther de cet acide. Traité par l'ammoniaque, il abandonne également les deux atomes de chlore contenus dans le phényle, et il se forme une substance cristallisable, peu soluble dans l'eau et paraissant renfermer $C^7H^5AzO^3$.

Les auteurs ont obtenu également des toluènes hexa- et heptachloré qu'ils feront connaître ultérieurement.

Réduction des hydrocarbures aromatiques,
par M. A. BAEYER (1).

L'emploi de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré permet de faire agir sur les hydrocarbures de l'acide iodhydrique sec; en outre, l'hy-

(1) *Deutsche Chemische Gesselsch. Berlin*, 1868, p. 127. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 445.

drogène phosphoré étant décomposé immédiatement par l'iode libre avec formation d'acide iodhydrique, cet élément ne peut pas donner lieu à des actions secondaires; il peut ne rester finalement que du phosphore rouge et de l'iodure de phosphore. Traitée par cette combinaison, la benzine est inaltérée, même à 350°; le toluène se transforme en

$$C^7H^8,H^2;$$

le xylol en

$$C^8H^{10},H^4;$$

la naphtaline, à 170°, donne l'hydrocarbure

$$C^{10}H^8,H^4.$$

Comme la benzine seule reste inaltérée, il faut en conclure que c'est, dans les autres hydrocarbures, le groupe CH^3 qui facilite la fixation de l'hydrogène.

Sur l'acide cinnamique et son isomère, l'acide atropique, par M. C. KRAUT (1).

L'auteur a fait voir antérieurement que l'on obtient, par l'action de la baryte sur l'atropine, un isomère de l'acide cinnamique. On peut se demander si l'acide obtenu synthétiquement par M. Bertagnini (action du chlorure d'acétyle sur l'essence d'amandes amères) et par M. Harnitz-Harnitzky (action du chloracétène sur le benzoate de baryte) est de l'acide cinnamique ou son isomère, car les caractères indiqués par ces auteurs s'appliquent tout aussi bien aux deux acides. C'est pour examiner ce fait que l'auteur a repris l'étude de ces synthèses.

Il n'a pas réussi à obtenir un acide ayant la composition de l'acide cinnamique en suivant le procédé de M. Harnitzky. L'acide obtenu par la méthode de M. Bertagnini s'est trouvé identique avec l'acide cinnamique; il se comporte comme lui lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique.

Lorsqu'on traite l'acide cinnamique par de la potasse en fusion, on le dédouble en acides benzoïque et acétique, ainsi que l'a fait voir M. Chiozza; l'auteur n'a pas trouvé d'acide salicylique dans le produit de cette action, mais une petite quantité d'un acide amorphe, peu soluble, qui ne réduit pas l'acide chromique. Il fera connaître plus tard le résultat de ses recherches de l'acide atropique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 107. Juillet 1868.

Sur l'action de l'acide bromhydrique sur l'azobenzide et l'azoxybenzide, par M. A. WERIGO (1).

L'azobenzide traitée par une solution bouillante d'acide bromhydrique fournit de petites aiguilles cristallines blanches dont l'auteur n'a pas encore achevé l'étude.

L'azoxybenzide chauffée à 250° en vase clos avec de l'acide bromhydrique se transforme en $C^{12}H^{12}Az^2Br^4$ qui se produit en vertu de l'équation suivante :

$$C^{12}H^{10}Az^2O + 4HBr = H^2O + C^{12}H^{12}Az^2Br^4.$$

Ce composé est cristallisé, insoluble dans l'eau froide; il fond dans l'eau chaude en s'y dissolvant en partie; par le refroidissement, il se sépare de nouveau. Cette solution est neutre et ne donne pas de précipité avec l'azotate d'argent; il diffère donc du bromhydrate d'aniline bromé dont il se rapproche par sa composition. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. L'acide azotique concentré bouillant le dissout aussi, et, après refroidissement, il se dépose un corps cristallisé.

Sur la constitution de la naphtoquinone, par M. C. GRAEBE (2).

L'auteur attribue à la quinone la constitution exprimée par la formule suivante (3) :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$$

A la naphtaline correspond la naphtoquinone

$$C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$$

Dans l'un et l'autre corps les deux atomes d'oxygène sont liés l'un à l'autre par une atomicité et sont unis par l'autre atomicité au groupe hydrocarboné.

Laurent a fait connaître les quatre composés suivants :

Acide chloroxynaphtalique	$C^{10}H^5ClO^3$
Acide perchloroxynaphtalique	$C^{10}HCl^5O^3$
Chlorure de chloroxynaphtaline	$C^{10}H^4Cl^2O^2$
Chlorure de perchloroxynaphtaline	$C^{10}Cl^6O^2$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 210.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 114.

(3) Voir *Zeitschrift für Chemie* nouv. sér., t. III, p. 39.

Les deux derniers sont, d'après l'auteur, des dérivés de la naphtoquinone, et se formulent ainsi qu'il suit :

$$C^{10}H^4Cl^2\begin{cases}O\\O\end{cases} : \text{naphtoquinone bichlorée,}$$

$$C^{10}Cl^6\begin{cases}O\\O\end{cases} : \text{naphtoquinone hexachlorée ;}$$

et de même que l'acide chloranilique

$$C^6Cl^2\begin{cases}(O^2)''\\(OH)^2\end{cases}$$

dérive de la quinone tétrachlorée $C^6Cl^4(O^2)''$, les deux acides de Laurent dérivent des deux naphtoquinones, avec la seule différence qu'un seul Cl est remplacé par HO. L'acide chloroxynaphtalique de Laurent devient l'oxynaphtoquinone chlorée

$$C^{10}H^4Cl\begin{cases}(O^2)''\\OH\end{cases}$$

et l'acide perchloroxynaphtalique, l'oxynaphtoquinone pentachlorée

$$C^{10}Cl^5\begin{cases}(O^2)''\\(OH)^2\end{cases}.$$

Ces composés se comportent comme les quinones chlorées ; les agents réducteurs transforment la naphtoquinone bichlorée en bioxynaphtaline bichlorée

$$C^{10}H^4Cl^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

et l'acide chloroxynaphtalique en trioxynaphtaline monochlorée

$$C^{10}H^4Cl(OH^3).$$

Les oxydants régénèrent les naphtoquinones primitives. Il se produit en même temps des corps intermédiaires, comme dans le passage de la quinone à l'hydroquinone, et qui sont les analogues de l'hydroquinone verte.

Le parallèle continue encore pour les réactions suivantes :

Le perchlorure de phosphore transforme la naphtoquinone bichlorée en naphtaline perchlorée et la réaction présente deux phases.

$$C^{10}H^4Cl^2\begin{cases}O\\O\end{cases}\!> + 2PCl^5 = C^{10}H^4Cl^4 + Cl^2 + 2POCl^3,$$

$$C^{10}H^4Cl^4 + Cl^2 = C^{10}H^3Cl^5 + ClH.$$

L'acide chloroxynaphtalique est également transformé en naphtaline pentachlorée en donnant d'abord du chlorure de chloroxynaph-

taline. La naphtoquinone bichlorée fournit avec le sulfite de potasse des sulfacides analogues à ceux dérivés de la quinone.

La naphtoquinone bichlorée n'a pas été préparée d'après la méthode de Laurent ; il est plus avantageux de traiter le jaune de naphtaline du commerce (binitronaphtylate de sodium ou de calcium) par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique et de faire cristalliser dans l'alcool bouillant ; on obtient ainsi des aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud.

Le point de fusion est situé à 87° ; Laurent indique 98°.

Il est probable que les composés $C^{10}H^7AzO^2$ et $C^{10}H^6O^3$ (isomère de l'alizarine) préparés par MM. Martius et Griess (1) avec l'alcool naphtylique binitré sont des dérivés de la naphtoquinone et se formulent ainsi qu'il suit :

$$C^{10}H^5\begin{cases}H^2Az\\(O^2)''\end{cases} \text{ : amidonaphtoquinone,}$$

$$C^{10}H^5\begin{cases}OH\\(O^2)''\end{cases} \text{ : oxynaphtoquinone.}$$

Il suit de ce que les acides à 10 atomes de carbone obtenus par l'oxydation de la naphtaline sont des quinones, qu'on n'est pas obligé d'admettre l'existence du groupe méthyle dans la naphtaline, l'existence de deux radicaux de benzine soudés l'un à l'autre devient probable. Cette opinion a été émise pour la première fois par M. Erlenmeyer (2), qui a regardé la naphtaline comme un composé renfermant un double groupe benzine ayant 2 atomes de carbone communs. La figure suivante exprime cette disposition :

```
CH⫽CH\   /CH⫽
CH      C       CH
|       ‖       |
CH      C       CH
  ⫽CH/   \CH⫽
```

La production d'acide pthatique au moyen de la naphtaline permet d'admettre l'existence d'un seul groupe « benzine » dans la naphtaline et d'exprimer sa constitution par

$$C^6H^4,C^4H^4.$$

Pour démontrer que les 4 C appartenant à C^4H^4 forment avec 2 C C^6H^4, c'est-à-dire un radical benzine, il faut faire voir qu'on obtient

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 389 (1866). — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 375. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 458.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 346.

encore de l'acide phtalique lorsque dans la formule $C^6H^4.C^4H^4$ les C écrits à droite restent inattaqués et que les carboxyles se forment avec 2 atomes de carbone du radical benzine. On ne peut le prouver avec la naphtaline même, mais ses dérivés conviennent à cette démonstration. On commence par fixer la position des différents atomes de carbone en remplaçant H par Cl. La naphtoquinone bichlorée et la naphtaline pentachlorée sont les corps propres à fournir la démonstration. En effet le premier, soumis à l'oxydation, se transforme en acide phtalique, et comme on peut écrire sa formule

$$C^6H^4\begin{cases}C^4(O^2)''\\Cl^2\end{cases},$$

c'est dans le groupe de droite que s'opère l'oxydation; de plus, l'auteur a fait voir que la naphtaline pentachlorée dont la formule est

$$C^6H^3Cl\{C^4Cl^4$$

fournit de l'acide pthalique tétrachloré. Ici le groupe de droite n'est pas attaqué, c'est dans celui de gauche que s'effectue l'oxydation, et C^4Cl^4 avec 2C du groupe gauche forment bien un radical benzine.

Ces faits sont, suivant l'auteur, la preuve expérimentale de l'existence de deux groupes « benzine » dans la naphtaline.

Sur la toluquinone, par MM. C. GRAEBE et E. BORGMANN (1).

L'alcool cresylique traité par du chlorate de potasse fournit un mélange de quinone bi- et trichlorée du toluène. Les auteurs nomment cette quinone, toluquinone. Ces deux composés qui se formulent de la manière suivante :

$$C^6\begin{cases}CH^3\\(O^2)''\\Cl^3\end{cases} \qquad C^6\begin{cases}CH^3\\(O^2)''\\Cl^2\\H\end{cases}$$

Toluquinone trichlorée. — Toluquinone bichlorée.

se rapprochent des quinones chlorées par leurs propriétés physiques, mais sont plus solubles dans l'alcool. Le premier, traité par l'acide sulfureux, se transforme en bioxytoluène trichloré

$$C^6\begin{cases}CH^3\\(OH)^2\\Cl^3\end{cases}$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 118.

soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau. Ce dernier composé cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles incolores. En décomposant la toluquinone trichlorée par la potasse, on obtient un acide ressemblant à l'acide chloranilique.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Recherches sur la matière colorante verte des plantes, par M. E. FILHOL (1).

L'auteur a eu recours pour préparer la chlorophylle à l'emploi de l'alcool à 60° bouillant qui la dissout fort bien et qui la laisse déposer par le refroidissement. L'eau-mère retient en solution les matières qui l'accompagnaient. Après trois ou quatre dissolutions successives, la chlorophylle n'est plus mêlée qu'à une substance grasse dont il est impossible de l'isoler, à moins d'avoir recours à l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

La lumière solaire agit vivement sur la chlorophylle, même à l'abri de l'air; elle lui enlève sa couleur verte et lui donne une nuance analogue à celle des feuilles mortes. La chlorophylle perd en même temps ses propriétés caractéristiques.

Si l'on verse dans une solution alcoolique de chlorophylle une solution d'acide oxalique ou d'acide tartrique, la couleur verte fait place à une couleur brune. Des flocons noirs se détachent, et en filtrant la solution, on obtient une matière solide noire qui reste sur le filtre, et une liqueur jaune.

Lorsque, dans cette solution jaune, on verse de l'acide chlorhydrique, la liqueur verdit; au bout d'une à deux heures, la liqueur verte laisse déposer des flocons jaunes qui flottent dans la liqueur bleue. En filtrant, on isole la substance jaune et on obtient une solution d'un bleu pur.

Cette expérience prouve que la matière bleue que certains auteurs ont obtenue par l'action de l'éther chargé d'acide chlorhydrique sur la chlorophylle, est un produit artificiel formé par l'acide chlorhydrique, et que tous les modes de préparation de la chlorophylle qui

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. XIV, p. 332. Juillet 1868.

comportent l'emploi des acides déterminent la décomposition de cette substance.

Lorsqu'on fait agir de l'acide oxalique sur une solution de chlorophylle, et qu'après avoir isolé la substance jaune et la substance brune, on leur enlève toute trace d'acide oxalique par l'ébullition avec de l'eau et de la craie et qu'on les dissout dans l'éther, on obtient un liquide qui n'a pas la nuance verte. Par conséquent, on ne produit pas la chlorophylle en dissolvant ensemble les deux matières qui s'en séparent sous l'influence des acides.

Cependant la substance jaune préexiste en partie dans les solutions de chlorophylle, car on peut l'isoler sans l'intervention des acides par l'action d'une faible dose de noir animal (1); par conséquent, la matière verte des feuilles est toujours accompagnée par une substance jaune.

En même temps que la substance jaune, dont on vient de parler, bleuit au contact des acides, il s'en sépare une matière solide, également jaune, qui ne bleuit que lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique; on obtient facilement cette matière en filtrant la liqueur verte qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur la substance jaune primitive. Cette matière reste sur le filtre; si on la traite par l'eau, qu'on la redissolve dans l'alcool, qu'on évapore la solution à siccité, on obtient un corps jaune qui a la propriété de se colorer en bleu au contact de l'acide chlorhydrique, propriété qu'elle ne possédait pas auparavant; une absorption d'oxygène a lieu pendant cette transformation.

Par conséquent, les analyses qui ont porté sur des produits obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique sur la matière verte ont porté, non sur de la chlorophylle, mais sur des produits de sa décomposition.

L'action des bases fortes n'est pas moins énergique; toutefois l'ammoniaque n'altère pas la chlorophylle comme la potasse, la soude et la baryte qui, nous venons de le voir, communiquent la propriété de bleuir au contact des acides à une matière jaune qui ne la possédait pas auparavant. Ces bases produisent une altération plus profonde en agissant sur la matière noire qui se sépare sous l'influence des acides.

Si l'on verse une solution de potasse caustique dans une solution alcoolique de chlorophylle, la nuance passe au jaune brun; la liqueur

(1) Ne serait-il pas possible que le noir, qui jouit de la propriété de décomposer certains composés salins, exerçât une action décomposante sur la chlorophylle ? A. R.

reprend peu à peu sa couleur verte, surtout si l'action a lieu à chaud et au contact de l'air.

La matière solide noire qui se sépare des solutions de chlorophylle au moment de l'action des acides est fusible à une température inférieure à 100°. C'est un mélange d'une matière grasse qu'on ne peut séparer qu'en traitant le mélange par de l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout la substance brune et laisse la substance grasse. En saturant la liqueur par un excès de craie, on précipite la matière brune qu'on sépare de la craie par l'action de l'alcool. C'est la partie azotée de la chlorophylle; elle est identique à la substance que MM. Muller et Morot ont considérée comme la chlorophylle pure; elle est soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther froid. Au contact des alcalis caustiques, la solution alcoolique de ce corps prend une teinte orangé; peu à peu cette nuance disparaît et la liqueur redevient d'un beau vert. Ce liquide saturé produit des flocons noirs qui se dissolvent dans l'alcool avec une belle nuance vert-bleu, et dans l'acide chlorhydrique avec une coloration d'un bleu verdâtre très-intense.

Cette matière brune dissoute dans l'alcool, puis traitée par une solution d'oxyde de zinc dans la potasse, produit une teinte verte des plus belles, que l'on peut précipiter sur les tissus au moyen des acides organiques; mais quelques heures d'insolation donnent à cette couleur une teinte de feuilles mortes. En conséquence, la chlorophylle peut provenir tout aussi bien de la substance brune que de la matière jaune; toutes deux se colorent en bleu lorsqu'on fait agir sur elles des acides inorganiques. La substance brune verdit en présence de l'air et des alcalis, tandis que la matière jaune bleuit au contact des acides; toutes les deux contribuent certainement à la production de la chlorophylle; néanmoins la substance brune paraît surtout représenter la chlorophylle, car ses solutions jouissent du dichroïsme qu'on observe dans celles de la chlorophylle, tandis que la matière jaune en est dépourvue.

Le dédoublement si net qui s'opère lorsque la chlorophylle est mêlée aux acides semble prouver que la substance jaune et la substance brune sont des produits de décomposition de la matière verte, et il est rationnel d'admettre avec M. Filhol que la chlorophylle n'a pas encore été isolée.

Il résulte de ces faits que le vert de chlorophylle obtenu par MM. Hartmann et Cordillot, de Mulhouse, n'est pas de la chlorophylle, mais qu'il résulte de l'action des carbonates alcalins et de l'air sur cette matière.

Les feuilles rouges, brunes ou violettes des plantes ne sont colorées de ces nuances qu'à leur surface, et on peut s'assurer, en les plongeant dans un mélange d'éther et d'acide sulfureux, qu'au-dessous de la couche colorée en rouge se trouve une couche colorée en vert dans les feuilles du printemps et en jaune dans celles d'automne.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la condensation du gaz chlorhydrique dans les fabriques de produits chimiques, par M. E. KOPP.

Le sulfate de soude, servant de base à la formation de la soude artificielle et étant en outre employé en très-grandes quantités dans les verreries, est préparé en masses énormes dans presque tous les pays industriels. A peu d'exception près, il est produit par la décomposition du sel marin au moyen d'acide sulfurique, dans des fours particuliers nommés fours à sulfate.

Il y a quelques années, on décomposait en Angleterre environ 3,785,600 quintaux métriques de sel par an, dans 63 établissements munis de 126 fours à sulfate simples, présentant chacun une cuvette et une calcine, et dans 76 fours doubles possédant pour une cuvette deux calcines.

Le nombre total des fours et des cuvettes était donc de 157 et celui des calcines de 188. Sur ces 188 calcines, 112 étaient des fours à moufle, dans lesquels le gaz chlohydrrique reste isolé et 76 des fours à réverbère, dont HCl s'échappe mélangé avec les produits de la combustion du foyer. En Belgique, on ne se sert que de fours à moufle; en France, la plupart des fours à sulfate sont des fours à réverbère.

On conçoit l'immense quantité de gaz chlorhydrique dégagé par des opérations conduites sur une si grande échelle. Aussi les méthodes et appareils de condensation de ce gaz sont-ils d'une importance capitale pour le manufacturier, à cause de l'action délétère qu'exerce le gaz HCl sur la végétation, lorsqu'il se répand en quantité un peu notable dnsa l'atmosphère.

Au point de vue théorique, les fours à moufle ont la supériorité sur tous les autres, parce qu'ils réalisent une des conditions essentielles de la condensation facile et complète du gaz hydrochlorique, celle de dégager ce gaz à peu près pur et non délayé dans une masse de gaz

inertes non condensables, qui le soustraient à l'action dissolvante de l'eau.

Mais au point de vue pratique, ces fours présentent de grands désavantages comparativement aux fours à réverbère. Ces derniers sont plus simples, plus faciles et moins coûteux à construire; leur entretien est moins dispendieux; ils durent plus longtemps et le travail s'y fait plus aisément et plus rapidement. Ils exigent moins de combustible et le sulfate peut y être obtenu avec moins de peine, suffisamment homogène, bien calciné, à peu près exempt de sel non décomposé et sans excès sensible d'acide sulfurique.

Aussi la plupart des fours à sulfate construits dans ces derniers temps en Angleterre sont-ils plutôt à réverbère qu'à moufle, malgré la mise en vigueur de « l'alcali act, » qui défend aux fabricants de laisser échapper dans l'atmosphère plus de 5 p. $^0/_0$ de gaz HCl dégagé dans la fabrication du sulfate.

Nous trouvons une explication de ce fait dans les perfectionnements apportés aux moyens de condensation du gaz HCl, perfectionnements qui permettent de le condenser suffisamment, même dans des circonstances moins favorables.

Pour refroidir les gaz, ce qui facilite beaucoup leur absorption, on leur fait parcourir des conduits d'une longueur suffisante; d'autres fois on met les gaz encore très-chauds en contact avec un réservoir d'eau, non pour les y faire condenser, mais pour y retenir l'acide sulfurique mécaniquement entraîné et saturer les gaz d'humidité : on donne aux colonnes absorbantes une section suffisante pour que les gaz ne s'y meuvent pas trop rapidement et s'y trouvent en temps suffisant en contact avec l'eau : le coke qui remplit les tours est choisi et disposé avec soin, de manière à présenter une porosité aussi uniforme et égale que possible.

Dans le cas des fours à sulfate, munis de cuvettes en fonte, dans lesquelles on décompose de fortes parties de sel marin à la fois, on adapte à chacun des fours une colonne absorbante spéciale, pour mieux pouvoir régler la condensation et la rendre plus parfaite.

Lorsque les circonstances locales ne s'opposent pas à ce qu'on laisse écouler hors de l'usine de l'acide chlorhydrique très-faible, il est extrêmement facile d'arriver à une condensation très-complète du gaz chlorhydrique.

On fait alors généralement usage de deux colonnes absorbantes. Dans la première, où il y a un excès de gaz HCl et où l'on ménage un peu l'arrivée de l'eau, on produit l'acide hydrochlorique liquide à 20-

21° B., servant à fabriquer le chlorure de chaux ou destiné au commerce; dans la seconde colonne, on met le restant du gaz en contact avec un très-grand excès d'eau, qui en assure la condensation à peu près parfaite. Celle-ci étant toujours plus facile lorsque les gaz et l'eau marchent en sens inverse, on fait descendre les gaz du haut de la première colonne par un conduit spécial extérieur au bas de la seconde, dans l'intérieur de laquelle ils s'élèvent ensuite de nouveau : le tirage est provoqué dans de pareils cas en mettant le haut de la seconde colonne en communication avec la cheminée principale de l'usine.

Lorsqu'on ne peut laisser perdre de l'acide chlorhydrique faible et qu'il faut condenser les gaz en ne produisant qu'un acide liquide fort, le problème est plus difficile à résoudre.

On y parvient cependant en augmentant beaucoup la hauteur des colonnes absorbantes et en faisant servir l'acide faible de la seconde colonne pour alimenter la première; c'est le système des monte-jus (par air comprimé) qui paraît le plus favorable pour faire monter l'acide faible depuis le réservoir placé en bas de la seconde colonne au réservoir distributeur posé au sommet de la première tour absorbante.

L'emploi des bonbonnes en terre, suivies d'une tour condensatrice, rend également de bons services, à condition que les tuyaux de communication soient assez larges pour ne point gêner le passage des gaz. On alimente les bonbonnes par l'eau acide s'écoulant de la tour.

Le tirage, dans de pareils cas, doit toujours être provoqué par l'appel d'une bonne cheminée.

On a récemment introduit dans l'usine de Dieuze deux perfectionnements importants au point de vue de la condensation parfaite des gaz acides. Le premier a été réalisé par une modification dans la construction des fours à sulfate. Ces fours sont à cuvette en plomb et à calcine à réverbère.

Anciennement le chauffage au moyen du coke se faisait par un foyer unique. La flamme, après avoir traversé la calcine (où les produits de la combustion se mélangeaient au gaz hydrochlorique dégagé pendant la calcination au rouge du sulfate à demi formé provenant à la cuvette), allait passer sous la cuvette qu'elle chauffait, pour se rendre ensuite dans un appareil de condensation à bonbonnes. Le gaz chlorhydrique presque pur, dégagé de la cuvette, se rend dans un autre système de bonbonnes où sa condensation est des plus faciles et des plus complètes.

Il fallait donc brûler une quantité de combustible capable non-seulement de chauffer la calcine au rouge, mais encore de porter la cuvette à la température voulue pour que l'acide sulfurique y décomposât environ les trois quarts du sel marin.

Aujourd'hui la cuvette est chauffée par un petit foyer spécial à houille et les produits de la combustion se rendent directement dans la cheminée, après avoir encore chauffé le réservoir en plomb où se trouve l'acide sulfurique destiné à décomposer le sel dans l'opération suivante.

Le foyer à coke n'ayant plus à chauffer que la calcine, on a pu diminuer très-notablement la proportion de combustible. Il en est résulté un double avantage : d'abord une économie de combustible, la valeur de la houille brûlée sous la cuvette étant inférieure à celle du coke épargné ; mais le principal avantage est que, dans la calcine, le volume des gaz de la combustion ayant diminué de près de moitié (correspondant à l'économie faite sur le coke), tandis que la quantité de gaz chlorhydrique dégagé est restée la même, ce gaz ne se trouve plus dégagé que dans un volume de gaz inerte beaucoup moins considérable, et sa facilité de condensation en est augmentée dans une très-forte proportion.

Le résultat avantageux de cette modification, en apparence légère, mais pratiquement assez importante, des fours à sulfate ne s'est pas laissé attendre. Le rendement de l'acide chlorhydrique liquide concentré à 20-21° Baumé s'est trouvé considérablement augmenté, sans autre changement dans les appareils de condensation qu'un allongement des tuyaux de conduite des gaz provenant de la calcine, afin de leur permettre de se refroidir convenablement. De 100 de sel marin, on obtient entre 130 et 140 d'acide chlorhydrique liquide concentré, c'est-à-dire les 13 à 14 quinzièmes de la quantité théorique.

En outre, le tirage des fours, par suite de la condensation plus parfaite des gaz, s'est notablement amélioré, au point qu'il n'y a plus de refoulement des gaz, même en ouvrant largement la porte de travail de la calcine.

Cette amélioration du tirage a permis d'ajouter aux fours à sulfate un petit appareil destiné à condenser le reste des vapeurs du gaz chlorhydrique entraînées par les gaz inertes dans la cheminée et s'échappant dans l'atmosphère.

Cet appareil consiste en une caisse en bois ou en maçonnerie, munie d'une roue à palettes, interposée entre la dernière tourille condensatrice et la cheminée.

On peut aussi placer une pareille caisse de plus grande dimension sur le carneau même qui conduit les gaz de tous les fours à sulfate à la cheminée principale.

Les gaz entrent par un large conduit à l'une des extrémités et sortent à l'extrémité opposée. Sur le parcours, ils rencontrent une pluie d'un liquide ayant une affinité des plus puissantes pour le gaz chlorhydrique et le condensant d'une manière bien plus énergique que l'eau, en vertu de sa réaction alcaline.

Ce liquide n'est autre que la liqueur jaune provenant du lessivage de charrées de soude oxydées artificiellement sous l'influence des sulfures de fer et de manganèse et renfermant en solution des polysulfures et hyposulfites de calcium. On règle l'admission et la sortie de la liqueur jaune dans la caisse, de manière à ce que la liqueur sortante soit presque neutre ou tout au plus légèrement alcaline. Par suite de la condensation du gaz hydrochlorique il y a formation de chlorure de calcium et précipitation d'une quantité très-notable de soufre, qui paye amplement les frais de l'opération.

Par cette disposition, non-seulement on ne dégage plus de gaz chlorhydrique dans l'air, mais on ne produit point d'acide chlorhydrique liquide très-faible, comme cela a lieu avec les tours à condensation; la condensation est plus parfaite et le résultat en est un produit ayant une certaine valeur et immédiatement utilisable dans l'usine même pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Le soufre, qui est en général d'un beau jaune et très-pur, se dépose facilement dans des bassins où coule le liquide sortant de l'appareil de condensation et peut en être retiré aisément. On jette la solution faible de chlorure de calcium, après l'avoir complétement neutralisée au besoin dans le bassin collecteur.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 6 NOVEMBRE 1868.

Présidence de M. Cloëz.

M. J. Regnauld adresse sa démission comme membre de la Société.

La correspondance imprimée contient :

Les numéros 49 à 56 du *Journal de l'agriculture*, de M. Barral ;

Les numéros 27 à 45 du *Journal d'agriculture pratique*, de M. Lecouteux ;

Notices géologiques, par MM. Delesse et Lapparent ;

Numéro 10 du *Moniteur de la teinture* ;

Recherches sur le blanchiment des tissus, par M. J. Kolb ;

Bulletin de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg, t. xii, feuilles 7 à 37.

M. Berthelot donne quelques détails sur sa méthode générale d'hydrogénation des hydrocarbures par l'acide iodhydrique, et indique quelles sont les conditions générales nécessaires à la réussite des opérations.

M. Berthelot communique ensuite le résultat de ses recherches sur l'hydrogénation du camphène, de ses isomères et de ses polymères. Les carbures simples $C^{20}H^{16}$ donnent tous, suivant la proportion d'acide iodhydrique, de l'hydrure de camphène, $C^{20}H^{18}$, de l'hydrure de terpilène, $C^{20}H^{20}$, ou l'hydrocarbure saturé $C^{20}H^{22}$; il se produit en outre, toujours, une petite quantité d'hydrure d'amylène ou d'un isomère, $C^{10}H^{12}$. Les polymères $C^{30}H^{24}$ donnent comme produit principal $C^{30}H^{32}$; les polymères $C^{40}H^{32}$ donnent l'hydrocarbnre saturé $C^{40}H^{42}$. Ces hydrocarbures saturés sont accompagnés des homologues inférieurs $C^{10}H^{12}$, $C^{20}H^{22}$. Quant à la gutta-percha et au caoutchouc, ils ne paraissent pas être des polymères de $C^{20}H^{16}$.

M. Byasson offre à la Société un exemplaire de son mémoire sur la *Relation entre l'activité cérébrale et la composition des urines*, et expose le résultat de ses recherches.

Il dit ensuite quelques mots sur l'emploi de l'iodomercurate de potassium comme réactif des alcaloïdes.

M. Friedel présente une note de M. Scheurer-Kestner sur l'*acide arsénieux prismatique*, ainsi qu'une note de MM. Scheurer-Kestner et Meunier sur le *pouvoir calorifique de la houille*. Ce pouvoir calorifique est supérieur à celui qu'indique la composition de la houille, ce qui résulte sans doute d'une absorption de chaleur produite pendant la formation de ce combustible.

SÉANCE DU 20 NOVEMBRE 1868.

Présidence de M. Cloëz.

M. Rabourdin, interne à l'Hospice des enfants malades, est nommé membre résidant.

Correspondance imprimée :

Numéro 2 de la *Revue hebdomadaire de chimie scientifique et industrielle*, par M. Mène.

Numéros 46 et 47 du *Journal de l'agriculture pratique*.

Numéro 57 du *Journal de l'agriculture*, de M. Barral.

M. Wyrouboff expose les points principaux de ses recherches sur les ferro-cyanures. Ces composés se partagent en deux groupes suivant qu'ils renferment un nombre de molécules d'eau divisible par trois ou un nombre de molécules divisible par deux. Les premiers cristallisent dans le système oblique, les seconds dans le système doublement oblique. Il est probable que d'autres séries de sels présentent des relations semblables entre la constitution chimique et la forme cristalline.

M. Byasson dit quelques mots des paraffines du pétrole; il en existe plusieurs dont les points de fusion s'élèvent depuis 15° jusqu'à 63-64°; la différence entre ces points de fusion diminue progressivement à mesure qu'on approche de 64°.

M. Cloez entretient la Société de l'essence d'*eucalyptus globulus*. Cet arbre est remarquable par son rapide développement; ses feuilles fournissent jusqu'à deux pour cent d'une essence identique avec l'essence de térében ne, bouillant à 178°, d'une couleur ambrée, d'un pouvoir rotatoire à droite de 19°, et qui s'élève à 23° après distillation sur le chlorure de calcium. Cette essence pourrait remplacer avantageusement l'essence de térébenthine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Remarques sur la méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, par M. BERTHELOT.

La méthode que j'ai fait connaître comporte trois ordres de résultats généraux dans l'étude des carbures d'hydrogène, savoir :

1° La formation des hydrures relatifs, qui sont produits par l'union des carbures primitifs avec 2, 4, 6, etc., équivalents d'hydrogène. Tels sont l'hydrure de styrolène, les hydrures de naphtaline, les hydrures de térébenthène, etc.

2° La formation des hydrures absolus ou saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$, renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que les carbures primitif. Tels sont l'hydrure d'hexylène, préparé avec la benzine, l'hydrure d'heptylène, préparé avec le toluène, etc.

3° Le dédoublement en carbures plus simples : tels sont les dédoublements du styrolène en hydrure d'hexylène et hydrure d'éthylène, ceux de la naphtaline en hydrure d'octylène ou en hydrure d'hexylène et hydrure d'éthylène, etc.

Aucun de ces résultats n'avait été obtenu jusqu'ici avec l'acide iodhydrique, avant mes expériences. Ils sont, pour la plupart, d'une extrême netteté. Par exemple, la transformation de la benzine en hydrure d'hexylène, celle de l'alcool et de l'acide acétique en hydrure d'éthylène et une multitude d'autres sont des transformations totales et atomiques. Peu de réactions sont aussi simples et aussi complètes en chimie organique.

Depuis la première publication que j'ai faite de ces résultats, plusieurs savants sont entrés dans la même voie, comme on devait s'y attendre. Ils ont réussi sans difficulté à former des hydrures relatifs, analogues aux hydrures de styrolène, de naphtaline et de térébenthène que j'avais préparés l'an dernier. La formation de ce genre de composés est en effet la plus aisée de toutes, parce qu'elle exige une température moins élevée et un acide moins concentré.

Mais, en même temps qu'ils confirmaient la méthode sur ce point, MM. Baeyer et Græbe paraissent avoir échoué dans la reproduction des hydrogénations totales. Cet insuccès est facile à expliquer, parce que les savants précités ne se sont pas conformés aux prescriptions que j'avais données; ils réussiront, le jour où ils exécuteront leurs expériences d'après les conditions très-précises que j'ai définies dans le

présent Recueil (*Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 8 et 17, janvier 1868).

Qu'il me soit permis d'insister sur un point : c'est à ce Recueil (janvier, février, mars, avril 1868), et là seulement, que doivent s'adresser les personnes qui voudraient connaître mon travail et lire l'ensemble de mes recherches, soit sur la benzine (p. 16), soit sur le toluène (p. 91), soit sur l'alizarine (p. 296), soit sur toute autre des substances que j'ai étudiées. Un usage malheureusement trop commun tend à s'établir : beaucoup de savants se bornent à lire les résumés, souvent mutilés, dans lesquels un auteur annonce ses premiers essais; parfois même on se contente des résumés de ces résumés, devenus insignifiants à force de brièveté, que publient certaines revues scientifiques. La plupart ne prennent point connaissance des mémoires complets, dans lesquels se trouvent décrits les détails des expériences et leurs résultats définitifs.

Pour en revenir à la méthode universelle de réduction, elle ne fournit tous ses résultats que dans les conditions suivantes, précisées avec soin dans mes *Mémoires*, et qu'il semble utile de reproduire.

1° *Emploi d'un acide iodhydrique dont la densité soit double de celle de l'eau.* — Pour préciser encore davantage, je dirai que l'échantillon d'acide employé en dernier lieu et dont le poids s'élevait à près de 4 kilogrammes, avait pour densité 2,026 à 14°. 10 grammes de cette liqueur renfermaient $6^{gr},71$ d'acide iodhydrique réel, et 10 centimètres cubes $13^{gr},6$ dudit acide. Cet acide produit très-nettement toutes les réactions que j'ai annoncées.

Au contraire, les réductions extrêmes ne peuvent pas être réalisées avec un acide dont la densité égale 1,7 (40 centièmes?) ou même 1,8; la benzine, par exemple, n'est pas attaquée par un acide de cette dernière concentration (*voir* t. IX, p. 16). Je crois avoir expliqué cette différence entre l'activité des diverses solutions d'acide iodhydrique (t. IX, p. 104); quoi qu'il en soit de la théorie, le fait est facile à vérifier.

J'en dirai autant de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré : dans des expériences inédites sur la réduction de l'acide citrique, la présence de ce composé m'a paru entraver les réductions, en augmentant la stabilité de l'acide iodhydrique.

L'iodure de phosphore lui-même est un réducteur moins énergique que l'acide iodhydrique concentré; car dans mes expériences sur la glycérine (les premières, si je ne me trompe, qui aient signalé les composés iodés comme agents de réduction en chimie organique),

dans les expériences sur la glycérine, dis je, l'iodure de phosphore produit l'éther allyliodhydrique C^6H^5I, tandis que l'acide iodhydrique engendre, comme on l'a reconnu depuis, l'éther propyliodhydrique C^6H^7I. La théorie peut rendre compte de ces différences; mais je ne veux pas la discuter ici.

2° *Proportion d'hydracide égale à* 80 *ou* 100 *fois le poids du composé que l'on veut changer en carbures absolument saturés.* — La nécessité d'un tel excès d'hydracide a été constatée dans mes expériences sur la benzine et les substances aromatiques. Elle s'explique par ce qui précède; en effet, la destruction d'une portion de l'hydracide, par suite de la réduction commençante, ne tarde pas à abaisser le titre de ce qui reste jusqu'au degré où toute réaction cesse. Par exemple, la transformation de la benzine en hydrure d'hexylène exige théoriquement, pour chaque équivalent de benzine, $C^{12}H^6$, 8 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire d'iode, I; d'où il résulte qu'une partie de benzine détruit un peu plus de 13 fois son poids d'acide iodhydrique sec, HI, c'est-à-dire 19 à 20 fois son poids d'une solution aqueuse saturée de cet hydracide. Ces chiffres ont d'ailleurs été vérifiés par des dosages directs de l'iode mis en liberté, dosages que j'ai donnés dans mon mémoire. Si donc on veut que la réaction se développe jusqu'au bout, et sans que le titre acide de la liqueur tombe au-dessous de la limite d'activité, il faudra employer un poids d'hydracide égal à 5 fois environ le poids de celui qui serait strictement nécessaire d'après les équivalents.

3° *Température de* 275 *à* 280°. — A 250° la benzine n'est nullement attaquée par l'acide iodhydrique; l'acide acétique ne l'est pas davantage, tandis que ces mêmes corps sont entièrement changées en carbures saturés vers 275°. Certains carbures, même plus altérables, tels que le térébène, demeurent en partie inattaqués au bout de 20 heures de contact à 250°; tandis que les carbures pyrogénés éprouvent une première hydrogénation dès 200°, parfois même dès 100°, sans pouvoir cependant être saturés d'hydrogène avant 275°. Ce sont là des faits d'expérience.

Ils s'expliquent, parce que l'acide iodhydrique en solution aqueuse éprouve à peine un commencement de décomposition jusque vers 270° : ce n'est que vers ce terme que la décomposition commence à devenir plus considérable. Mais si l'on dépasse 300°, elle est assez active pour que l'hydrogène formé brise les tubes les plus résistants, accident auquel on n'échappe qu'en diminuant outre mesure les poids de matière mis en expérience; enfin, vers le rouge sombre, l'iode, mis en liberté, carbonise et détruit complétement la plupart des car-

bures d'hydrogène. La limite de 280° assignée à la réaction n'est donc point arbitraire.

4° *Durée de 24 heures environ.* — Un contact prolongé est nécessaire pour accomplir les réactions de l'acide iodhydrique. Au bout de 2 ou 3 heures, par exemple, la benzine ne fournit qu'une petite quantité d'hydrure d'hexylène, comme on peut le constater à l'aide de l'acide nitrique fumant, qui dissout la benzine et respecte l'hydrure d'hexylène. De même les carbures camphéniques s'arrêtent d'abord à l'hydrure de terpilène, $C^{20}H^{20}$, composé fort stable et qui n'est changé entièrement en hydrure saturé, $C^{20}H^{22}$, que par un contact très-prolongé à 280°.

5° *Bains d'huile.* — J'ajouterai encore que toutes mes expériences ont été exécutées avec des bains d'huiles et dans des appareils que j'ai décrits ailleurs (1) : à l'aide de ces bains on peut régler la température et la maintenir constante et uniforme dans toutes les parties de l'appareil à quelques degrés près.

Ces conditions ne me paraissent pas pouvoir être remplies dans les bains d'air spéciaux, dont l'emploi tend aujourd'hui à se généraliser, à cause de quelques avantages secondaires de commodité et de propreté. Mais il est facile de s'assurer, à l'aide de thermomètres placés convenablement, que, dans les bains d'air dont il s'agit, la température peut varier de 40 à 50°, dans des points situés à quelques centimètres les uns des autres, et lorsqu'on opère à des températures très-élevées, vers 300° par exemple.

Ces variations s'expliquent parce que les bains d'air dont il s'agit n'ont pas une masse suffisante pour prendre dans toutes leurs parties une température constante et à l'abri des effets des rayonnements et refroidissements locaux. Aussi ne conviennent-ils pas pour les expériences faites à un degré précis, telles que les réductions extrêmes opérées par l'acide iodhydrique.

Enfin, pour opérer dans les conditions que j'ai définies, il faut employer des tubes extrêmement résistants, car les pressions développées sont énormes. Cette circonstance a sans doute arrêté plus d'un himiste. Cependant, il n'est pas difficile de la surmonter; en effet, 'ai chauffé depuis deux ans plus de 1200 tubes de ce genre, qui ont ésisté. La proportion des explosions n'a pas dépassé un cinquième des tubes mis en œuvre.

Durant cette vaste suite d'expériences, qui m'ont conduit à passer

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 107.

n revue la plupart des séries importantes de la chimie organique, je me suis efforcé d'échapper aux erreurs, autant que l'ont permis la faiblesse humaine, en général, et ma propre insuffisance. Je ne sais si j'y suis toujours parvenu; mais j'espère que les chimistes qui liront la description de mes essais ou qui les répéteront avec exactitude, reconnaîtront la sincérité de mes observations, ainsi qu'ils ont eu bien des occasions de le faire dans l'étude de mes travaux antérieurs.

Recherches sur la combustion de la houille, par MM. A. SCHEURER-KESTNER et Ch. MEUNIER.

— Deuxième partie. —

Expériences calorimétriques.

La première partie de ces recherches, commencées par l'un de nous, a traité des gaz provenant de la combustion de la houille, de leur composition, et de l'évaluation des pertes qu'ils produisent par le dégagement de corps combustibles (oxyde de carbone, hydrogène, hydrocarbures, noir de fumée).

Dans la seconde partie, nous nous occupons de l'analyse des houilles et de la détermination de leur chaleur de combustion.

Des expériences calorimétriques sur les houilles n'ont pas encore été faites, à notre connaissance du moins. Une seule détermination, due à Dulong, a été publiée; mais elle n'est accompagnée d'aucune donnée sur la composition de la houille essayée, sur sa teneur en cendres; et le nombre 7,600, qui est indiqué comme représentant le pouvoir calorifique de la *houille moyenne*, n'offre aucun intérêt et ne peut servir de base à aucun calcul.

Du reste, la formation du noir de fumée, le dégagement de gaz combustibles, si fréquents lorsqu'on brûle de la houille, commandaient certaines précautions indispensables pour arriver à un résultat exact.

Nous avons employé, dans nos déterminations, le calorimètre à combustions vives de MM. Favre et Silbermann, tel qu'il est décrit dans les *Annales de chimie et de physique* [3], t. XXXIV, en y apportant quelques légères modifications exigées par la nature du corps à brûler. La cartouche en platine a été remplacée par une capsule de même métal supportée par trois fils laissant passer, pour aboutir au centre de la circonférence du bord, un tube destiné à amener l'oxygène. — Par cette disposition, nous avons pu déterminer les cendres laissées par le combustible, ainsi que le charbon non brûlé qui s'y trouvait

toujours, en quantités plus ou moins grandes, et à l'état de coke (1)

Après une série d'essais, nous avons reconnu qu'en employant, pour brûler la substance dans le calorimètre, un courant d'oxygène pur, la combustion est trop vive; il se forme du noir de fumée, et des hydrocarbures se dégagent en quantités considérables; l'opération n'est donc pas possible dans ces conditions. Au contraire, un mélange à volumes égaux d'air et d'oxygène, renfermant, par conséquent, 60 p. % d'oxygène, entretient une combustion modérée, suffisante pour que la capsule ne contienne après l'opération, en fait de substance combustible, que du coke dont la chaleur de combustion peut être *calculée*. Dans ces conditions, *il n'y a plus ni production de fumée*, ni dégagement considérable d'hydrocarbures (2).

Nous n'avons pas pu éviter la production de l'oxyde de carbone; mais comme les gaz sortant du calorimètre traversaient des *appareils* absorbants et un tube à oxyde de cuivre chauffé au rouge, suivi de tubes à potasse, nous avons tenu compte, dans les calculs, de l'hydrogène ayant échappé à la combustion ainsi que de l'oxyde de carbone formé, le premier comme ayant dû fournir 35,000 calories, et le second 2,400, par unité de poids.

L'emploi d'un gaz ne renfermant que 60 p. % d'oxygène, exige un courant assez rapide pour entretenir la combustion; de sorte que les appareils destinés à recueillir l'acide carbonique doivent être très-considérables. — Nous nous sommes servis avec avantage de la chaux sodée, recommandée par M. Mulder (3).

Outre que la porosité de la chaux sodée supprime toute pression dans les appareils, son pouvoir absorbant est très-considérable, comparé à celui de l'hydrate de potasse. — Nous avons fait les expériences suivantes :

Un tube à boules de Liebig, rempli de potasse caustique fraîche, était suivi de trois tubes en U remplis de chaux sodée; nous faisions passer un rapide courant d'acide carbonique, et on pesait l'acide carbonique recueilli dans chacun des tubes. On voit par ces expériences que lorsque la potasse en dissolution laisse échapper jusqu'à 700 mil-

(1) Notre calorimètre a été construit par M. Salleron, et le thermomètre dont nous nous sommes servis, par M. Baudin; on y lit facilement 1/500e de degré.

(2) Les hydrocarbures produits, qui dans chaque opération ont été dosés, n'ont jamais dépassé une quantité d'hydrogène représentant 8 calories sur 3000 provenant de la combustion du combustible.

(3) Mulder : *Dosage de l'acide carbonique par la chaux sodée.* — *Zeitschrift für analytische Chemie*, cité par le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. I, p. 471.

ligrammes de gaz, la presque totalité du gaz est retenue par le tube à chaux sodée qui suit. — Quant à l'eau qui se dégage de la chaux sodée, elle est retenue dans la deuxième branche du tube en U; et il suffit d'entretenir une de ces branches à l'état frais pour éviter toute perte.

On le voit très-facilement au changement de couleur de la chaux sodée qui, de verdâtre, devient blanche, quand il faut la renouveler; on prend alors la deuxième branche comme première dans les opérations qui suivent :

		Acide carbonique recueilli dans les tubes à chaux sodée, suivant un appareil à boules de Liebig.				
		1er tube.		2e tube.		3e tube.
		gr.		gr.		gr.
1re expérience	—	0,0968	—	0,0015	—	0,000
2e —	—	0,1105	—	0,000	—	0,000
3e —	—	0,2855	—	0,0052	—	0,000
4e —	—	0,5442	—	0,049	—	0,000
5e —	—	0,0216	—	0,0012	—	0,000
6e —	—	0,7782	—	0,2314	—	0,0004

Nous nous sommes servis, pour calculer les résultats des expériences calorimétriques, des données suivantes :

1° Poids du combustible sec;

2° Poids du carbone non brûlé et resté à l'état de coke;

3° Poids des cendres après la combustion complète;

4° Poids de l'hydrogène échappé à la combustion;

5° Poids de l'oxyde de carbone échappé à la combustion;

6° Élévation de température de l'eau du calorimètre;

7° Correction relative au réchauffement et au refroidissement.

Pour procéder à un essai, nous pesons le combustible, finement broyé, dans la capsule surmontée de son tube. La quantité varie entre 300 et 400 milligrammes. La capsule est introduite dans le calorimètre et on met le feu à la substance au moyen d'une parcelle de charbon de bois allumé, suivant le procédé de MM. Favre et Silbermann. La combustion, surveillée au moyen de la glace qui surmonte la chambre de combustion, est entretenue avec régularité. Aussitôt que la matière entre en ignition, on fait les observations thermométriques du bain et de l'enveloppe, tandis que le temps est observé au moyen d'une aiguille à secondes.

Lorsque la combustion est achevée et que la température s'est équilibrée dans le calorimètre, on note la température finale du bain, on retire la capsule de la chambre de combustion pour la peser; une calcination à l'air brûle le coke, et une nouvelle pesée permet de dé-

terminer le carbone non brûlé que renfermait la capsule au sortir du calorimètre, ainsi que les cendres; enfin la pesée des tubes absorbants, placés à la suite du tube à combustion, fait connaître le poids de l'hydrogène et celui de l'oxyde de carbone.

Avant de procéder à la calorimétrie de la houille, nous avons fait plusieurs déterminations de la chaleur de combustion du charbon de bois pur, afin de nous rendre compte de l'exactitude de nos observations, par leur comparaison avec celles de MM. Favre et Silbermann. Nous avons obtenu :

Matière employée, cendres déduites.		Unités de chaleur observées.		Unités de chaleur calculées pour l'unité de poids.
gr.				
0,9953	—	8060,5	—	8098
0,7225	—	5850,5	—	8097
0,3460	—	2805,2	—	8107
0,3820	—	3098,0	—	8109

La moyenne est de 8103 calories; celle des expériences de MM. Favre et Silbermann est de 8080.

Notre nombre est d'environ 3 millièmes plus élevé que celui de MM. Favre et Silbermann.

C'est au thermomètre très-sensible dont nous avons fait usage, que nous devons d'être arrivés à un résultat exact, tout en n'employant que très-peu de substance; en effet, l'élévation de la température du bain ne dépassait pas 1 degré et demi dans les deux dernières expériences; mais les degrés de notre thermomètre occupent une longueur de 37 millimètres divisés en 50 parties. — Cet instrument est du système métastatique de M. Walferdin et porte 10 degrés sur sa tige.

Essais calorimétriques et analyses des houilles.

Nos expériences ont porté sur des échantillons de houilles prélevés sur des tas de vingt mille kilogrammes, de manière à obtenir la composition moyenne du tas. — La première prise d'essai était de cent kilogrammes qu'on a broyés et entièrement mélangés; une seconde prise d'un kilogramme était faite comme la première et réduite par prises méthodiques successives à une centaine de grammes. Enfin les échantillons pour l'analyse et pour l'expérience calorimétrique étaient eux-mêmes prélevés de la même manière sur les cent grammes.

Pour l'analyse, la matière a été placée dans une nacelle de platine et brûlée au rouge par un courant d'oxygène; les gaz traversaient en outre une couche d'oxyde de cuivre; après la combustion, la nacelle était pesée pour la détermination des cendres.

Le tableau suivant renferme les résultats que nous avons obtenus :

NATURE de LA HOUILLE.	Carbone.	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.	Cendres.	Eau hygrométrique.	CARBONE Fixe.	CARBONE des hydrocarbures.
Ronchamp (1er échantillon)..	76.4	4.4	1.0	3.0	15.0	0.2	80.7	19.3
Id. (2e id.)..	73.1	3.8	1.0	4.9	16.2	1.0	81.0	19.0
Id. (3e id.)..	76.2	4.0	1.0	5.9	12.8	0.66	81.7	18.3
Id. (4e id.)..	68.6	4.0	1.0	4.7	20.8	0.80	85.4	14.6
SAARBRUCK Duttweiler	71.2	4.1	0.6	9.0	13.2	1.7	75.0	25.0
SAARBRUCK Altenwald	69.3	4.3	0.6	9.8	13.5	2.5	76.3	23.7
SAARBRUCK Heinitz	70.3	4.3	0 5	11.5	11.6	1.8	76.4	23.6
SAARBRUCK Friederichstahl	67.9	4.1	0.5	13.6	13.7	1.0	74.0	26.0
SAARBRUCK Louisentahl	64.7	4.3	0.5	14.6	12.3	3.6	73.0	27.0

Nous avons réuni sur le tableau n° 2 les analyses calculées sous déduction des cendres et de l'eau hygrométrique, ainsi que la chaleur de combustion calculée et celle reconnue par l'expérience.

NATURE de LA HOUILLE.	Carbone.	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.	PARTIE VOLATILE de la houille				UNITÉS de chaleur	
					Carbone.	Hydrogne.	Azote.	Oxygène.	Calculées.	Trouvées.
Ronchamp (1er échant.)	89.9	5.0	1.3	3.7	63.4	18.6	4.9	13.1	8909	9163
Id. (2e id.)	88.4	4.4	1.2	6.0	59.1	15.5	4.2	21.1	8572	9081
Id. (3e id.)	87.4	4.5	1.1	6 9	56.0	16.3	4.0	23.7	8403	9117
Id. (4e id.)	87.5	5.1	1.3	6.1	50.5	20.2	5.3	24.0	8398	8946
Duttweiler	83.8	4.6	0.7	10.9	56.4	12.4	1.9	29.2	7972	8724
Altenwald	83.1	4.7	0.7	11.8	53.8	13.0	1.9	31.3	7893	8633
Heinitz	80.5	4.7	0.7	14.1	49.3	12.3	1.7	36.7	7619	8487
Frieder chstahl	79.0	4.7	0.6	15.8	49.4	11.2	1.4	37.9	7405	8457
Louisentahl	76.9	4.7	0.6	17.8	47.8	10.8	1.4	40.0	7145	8215

Les calories indiquées sont le résultat de deux expériences au moins ; les différences entre deux observations faites sur le même échantillon n'ont pas dépassé 30 calories sur 8,000.

Quant à la chaleur de combustion indiquée comme calculée, elle a été établie comme on a coutume de le faire, d'après la loi de Dulong.

On voit par l'examen de ce tableau, que la chaleur de combustion des houilles essayées est toujours supérieure à celle que donne le

calcul. — Pour la houille du bassin de Ronchamp, le calorique en excès est de 3 à 8 p. $^0/_0$; pour celle du bassin de Saarbruck, l'écart est plus grand encore; ce sont donc des corps dont les éléments se sont combinés avec absorption de chaleur et analogues à ceux que M. Berthelot a signalés dans ses belles recherches de thermochimie.

Nous continuons ce travail sur d'autres espèces de houille, et nous attendrons, pour tirer des conclusions des nombres que nous avons obtenus, que notre travail soit plus avancé. — Nous ferons seulement observer que la comparaison entre la composition de la partie volatile de la houille et sa chaleur de combustion conduit à des rapprochements très-intéressants.

Dans la communication que nous avons faite à l'Académie des sciences, le 28 septembre dernier, nous avons parlé de ces rapprochements, et nous faisions une exception pour la houille de Louisentahl. Depuis lors, nous avons reconnu que notre observation est erronée; de nouvelles analyses nous ont fait voir que cette houille a, comme les autres, un pouvoir calorifique proportionnel au carbone renfermé dans la partie volatile de la houille, ou inversement, proportionnel à l'oxygène. Nous nous réservons de revenir plus tard, avec plus de détails, sur ces considérations.

Sur l'acide arsénieux prismatique, par M. A. SCHEURER-KESTNER.

M. Woehler a décrit (1) un acide arsénieux cristallisé en prismes rhomboïdaux droits; ces cristaux avaient été trouvés dans les fissures d'un four ayant servi à la calcination de minerais de cobalt. M. Kuhn (2) a obtenu les mêmes cristaux d'une dissolution d'arsénite d'argent dans l'acide azotique; et M. Pasteur (3), en saturant avec l'acide arsénieux, une dissolution de potasse.

Enfin, récemment, M. Claudet (4) a constaté la présence des cristaux prismatiques de l'acide arsénieux dans les crevasses d'anciennes galeries romaines à San Domingo en Portugal.

J'ai trouvé également des cristaux d'acide arsénieux prismatique dans un four à pyrites, et voici dans quelles circonstances : Le canal principal qui conduit le gaz sulfureux du four à la chambre de plomb

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XXXVI, p. 177.
(2) *Pharm. Centralblatt*, 1842, p. 955.
(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXIV, p. 774.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, sept. 1868, p. 230.

était tapissé de cristaux opaques ayant plusieurs millimètres de longueur et composés d'acide arsénieux pur. — La présence de cet acide était dû à l'emploi des pyrites arsénifères pour la fabrication de l'acide sulfurique; les cristaux opaques et friables qui reposaient sur une masse pulvérulente d'oxyde et de sulfate ferrique avaient tous la forme de prismes rhomboïdaux droits; ils étaient exempts de toute substance étrangère.

Une chose digne de remarque, c'est que l'acide arsénieux semble prendre cette forme lorsqu'il cristallise par voie sèche et très-lentement dans un courant d'acide sulfureux. — En effet, l'observation de M. Woehler, celle de M. Claudet et la mienne, ont été faites toutes les trois sur des cristaux qui avaient pris naissance dans un courant sulfureux plus ou moins mélangé d'air. J'ai vainement cherché à reproduire cette cristallisation en opérant dans un tube en verre; il y a sans doute des conditions autres encore qui doivent être remplies et qu'il est difficile de reproduire en petit. Il est moins rare de rencontrer cet acide préparé par voie humide. Aux observations de MM. Kuhn et Pasteur, je puis ajouter que lorsque l'acide arsénique en dissolution concentrée est sursaturé d'acide arsénieux, ce dernier se sépare de la dissolution en aiguilles prismatiques déliées pendant le refroidissement de la liqueur.

Essai sur la relation qui existe à l'état physiologique entre l'activité cérébrale et la composition des urines, par M. BYASSON.

La question que nous nous sommes posée est la suivante : est-il possible de démontrer expérimentalement que lorsqu'un homme travaille du cerveau (et par travail du cerveau ou activité cérébrale, nous entendons plus spécialement ce qu'on est convenu d'appeler la pensée dans ses divers modes), il s'effectue dans cet appareil une dépense provenant de la combustion organique telle que nous l'avons définie, dépense représentée en partie par les produits de désassimilation déversés à l'extérieur par les urines ?

Pour résoudre ce problème, nous nous sommes soumis à l'expérimentation après avoir modifié les procédés de dosage de l'urée, de l'acide urique, des phosphates, après avoir acquis pendant plus d'une année l'habitude de ces essais; nous avons organisé une série d'expériences consistant à nous soumettre à un régime uniforme et à faire varier d'une manière relative l'état de repos, de travail musculaire, ou de travail cérébral. Les analyses ont porté sur les urines de vingt-

quatre heures recueillies pendant 21 jours. Nous en avons consigné les résultats dans les tableaux joints à notre travail; nous avons aussi tenu compte des principes minéraux éliminés par les matières fécales, et de ceux qui étaient contenus dans l'aliment uniforme que nous prenions.

Les données accessoires telles que la température, la pression barométrique, ont été notées, et nous avons pu formuler la loi de variation de la température des urines dans les 24 heures. Nous avons énoncé ainsi les conclusions principales : 1° L'exercice de l'activité cérébrale proprement dite ou de la pensée s'accompagne de la production plus abondante et de l'apparition simultanée dans les urines d'urée, de phosphates et de sulfates alcalins ; 2° L'exercice de l'activité musculaire s'accompagne de la production plus abondante et de l'apparition simultanée dans les urines d'urée, d'acide urique et de chlorure de sodium.

Étant données séparément, les urines d'un homme qui, pendant trois jours, aura suivi une alimentation uniforme et se sera trouvé dans des conditions extérieures sensiblement identiques, il sera possible, par l'analyse chimique seule, de savoir à chacun desquels correspond d'une manière relative l'état ou de repos, ou d'activité cérébrale, ou d'activité musculaire.

Comme conclusions accessoires, nous avons donné plus de précision au dosage des phosphates par l'azotate d'urane, au moyen du procédé volumétrique indiqué par M. Lecomte.

Nous avons fait voir qu'on pouvait rapporter l'urée produite et éliminée : 1° à l'urée de *calorification* se produisant directement dans le sang; 2° à l'urée fonctionnelle se rapportant elle-même soit à l'accomplissement des fonctions de digestion, respiration et circulation envisagées en elles-mêmes, soit à l'activité musculaire volontaire, soit à l'activité cérébrale proprement dite.

La loi de la variation de la température des urines peut être formulée ainsi : dans les 24 heures, la température de l'urine subit une variation de 1° centigrade ; le minimum égal à 37°,2 a lieu le matin après le sommeil ; le maximum se produit 4 à 5 heures après les principaux repas, il est égal à 38°,2 ; les températures intermédiaires se produisent peu après le repas.

Nous avons envisagé les urines comme formées des *cendres des combustions organiques*, en donnant au mot combustion une signification très-large ; d'après cette idée, il sera possible, après de longues études et observations, de fonder sur l'analyse chimique de ce liquide un

moyen très-certain de reconnaître le genre d'altération et à quel système organique il doit être rapporté.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur quelques arséniates et sur un nouveau mode de dosage du bismuth, par M. H. SALKOWSKI (1).

I. Arséniates alcalins. L'auteur ne fait que confirmer la composition de quelques-uns de ces arséniates, au point de vue de l'eau de cristallisation. Il a trouvé pour l'arséniate

$$Na^2HAsO^4 + 7H^2O \quad (2)$$

une quantité d'eau un peu plus forte que celle qu'exige la formule, mais sans que celle-ci puisse en être altérée (43,43 p. °/₀ au lieu de 43,27); il en est de même de l'arséniate

$$Na^3AsO^4 + 12H^2O.$$

Pour obtenir l'arséniate triammoniacal, il faut saturer d'ammoniaque de l'acide arsénique assez concentré pour qu'après le refroidissement il se forme un précipité cristallin; si cette précipitation n'a pas lieu, il faut abandonner la solution à l'évaporation en ayant soin d'y maintenir un excès d'ammoniaque. L'auteur a obtenu une fois des cristaux rhomboïdaux très-nets de ce sel.

II. Arséniates alcalino-terreux. Il existe beaucoup de divergences dans l'histoire des arséniates alcalino-terreux insolubles; cela tient en grande partie à ce que ces sels, produits par double décomposition, n'ont pas toujours été obtenus par des mélanges de sels en proportions semblables. Les arséniates alcalins bibasiques ont une réaction alcaline et donnent souvent naissance à des arséniates trimétalliques, en mettant une certaine quantité d'acide en liberté; or, comme leur réaction est alcaline, si l'on en ajoute une trop grande quantité,

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 129 (1868), n° 11.

(2) Nous convertissons en formules atomiques les formules données par l'auteur.

l'acide mis en liberté se trouve plus ou moins saturé, ce qui peut altérer la composition du sel précipité; une autre cause d'erreur réside dans l'action décomposante qu'exerce l'eau sur quelques arséniates. Nous ne pouvons pas suivre l'auteur dans la discussion à laquelle il se trouve amené, quant à la composition et aux méthodes d'analyse des arséniates; toutes ces méthodes sont connues.

Arséniate de baryum. L'arséniate bibasique de sodium produit avec le chlorure de baryum un précipité d'arséniate bibasique (1) légèrement soluble; c'est un précipité cristallin pesant. Ce sel, séché à 100°, renferme :

$$BaHAsO^4 + H^2O;$$

il perd H^2O à 120°. Si au lieu d'ajouter un excès de phosphate sodique dans du chlorure de baryum, on fait l'inverse, l'on obtient le même sel en écailles brillantes. Si l'on opère à chaud, comme l'a fait M. Kotschoubey, on obtient encore le même sel avec la même quantité d'eau. Dans le second cas, suivant Berzelius, on obtient un mélange d'arséniates bi- et tribasiques.

Ce sel, étant mis en digestion avec de l'ammoniaque, se transforme en un sel plus basique :

$$Ba^3(AsO^4)^2 + 2BaHAsO^4 + 2H^2O,$$

qui est probablement un mélange, car Berzelius a obtenu de cette manière, par une action prolongée de l'ammoniaque, l'arséniate tribasique $Ba^3(AsO^4)^2$.

Les eaux mères des premiers arséniates donnent avec l'ammoniaque un précipité qui, séché à 100°, renferme :

$$2Ba^3(AsO^4)^2 + 3H^2O,$$

et qui retient encore de l'eau à 240°.

De l'arséniate bibarytique, calciné et dissous dans l'acide chlorhydrique, donne par l'ammoniaque un précipité dont la composition se rapproche beaucoup de celle de l'arséniate tribarytique. Si, avant de précipiter par l'ammoniaque, on ajoute du sel ammoniac à la solution, le précipité renferme du chlore et a pour composition :

$$BaCl^2 + 3[Ba^3(AsO^4)^2] \quad (1).$$

(1) M. Debray a obtenu un arséniate calcique

$$CaCl^2 + 3[Ca^3(AsO^4)^2];$$

ces sels doubles ont une composition analogue à celle de la mimetèse, et le sel barytique peut s'écrire :

$$\left.\begin{matrix}3(AsO^2)' \\ Ba^5 \\ Cl\end{matrix}\right\} O^6.$$

ED. W.

Arséniates de strontium. D'après M. Kotschoubey, l'arséniate obtenu par le chlorure de strontium et l'arséniate neutre de sodium renferme

$$2SrHAsO^4 + 3H^2O,$$

mais ce sel devient plus basique par des lavages à l'eau. D'après l'auteur, on obtient toujours un arséniate double

$$SrNaAsO^4 + H^2O,$$

et la liqueur filtrée donne par l'ébullition un précipité d'arséniate strontique pur, tandis que M. Kotschoubey regardait ce second précipité comme un sel double.

Arséniates de calcium. Le chlorure de calcium traité par l'arséniate sodique neutre donne l'arséniate calcique correspondant

$$CaHAsO^4 + H^2O;$$

il perd H^2O à 160°; à 240° déjà, il commence à se transformer en pyroarséniate. Si l'on ajoute le chlorure de calcium dans l'arséniate sodique, le précipité a une composition plus complexe qui peut se représenter par :

$$Ca^3(AsO^4)^2 + 2(CaNaAsO^4 + 2H^2O) + 4(CaHAsO^4 + H^2O)$$
$$= Ca^9H^4Na^2(AsO^4)^8 + 8H^2O.$$

Ce sel perd $4H^2O$ à 130°. La liqueur, légèrement acide, filtrée de ce précipité, se trouble par l'ébullition, mais s'éclaircit de nouveau par le refroidissement. Pour recueillir le précipité qui se forme, il faut filtrer bouillant et le laver à l'eau bouillante; c'est de l'arséniate

$$CaHAsO^4 + H^2O,$$

mais qui n'est pas tout à fait exempt de soude.

III. Arséniates des métaux pesants. L'auteur n'a étudié que les arséniates de plomb, de cadmium, de zinc, de cuivre et de bismuth.

Arséniate de plomb. L'auteur n'a préparé que l'arséniate neutre

$$PbHAsO^4$$

qui se forme par l'action de l'arséniate sodique correspondant sur l'acétate de plomb; d'après les Traités de chimie, on obtient dans ce cas l'arséniate triplombique.

Arséniates de zinc. Le précipité qui se forme par l'addition d'arséniate neutre de soude à du sulfate de zinc est amorphe et volumineux; il renferme, d'après l'auteur :

$$5ZnO,2As^2O^5 + 4H^2O \text{ à } 100°, \text{ et } + 3H^2O \text{ à } 120°;$$

c'est donc un mélange d'arséniate neutre et d'arséniate basique,

$$Zn^3(AsO^4)^2 + 2(ZnHAsO^4 + 2H^2O).$$

L'arséniate trizincique forme un précipité gélatineux, lorsqu'on ajoute de l'arséniate trisodique à du sulfate de zinc ; il renferme :

$$Zn^3(AsO^4)^2 + 3H^2O.$$

Arséniates de cadmium. On obtient un arséniate

$$5CdO,2As^2O^5 + 5H^2O,$$

comme l'arséniate correspondant de zinc; il ne perd pas d'eau à 120°. L'auteur pense que les sels de cette formule ne sont pas des mélanges, mais des combinaisons définies. Le sel basique correspondant au sel de zinc renferme :

$$2Cd^3(AsO^4)^2 + 3H^2O.$$

Arséniates de cuivre. Le précipité bleu obtenu par l'arséniate neutre de soude et le sulfate de cuivre, convenablement lavé, renferme de la soude; son analyse conduit à des chiffres intermédiaires entre ceux qui exigent les formules de l'arséniate neutre et de l'arséniate basique de cuivre. Si dans sa préparation on remplace l'arséniate de soude par l'arséniate d'ammoniaque, pour que le précipité soit exempt de soude, on arrive à la formule :

$$5CuO,2As^2O^5 + 3H^2O = Cu^3(AsO^4)^2 + 2CuHAsO^4 + 2H^2O.$$

On obtient un arséniate cuprico-ammonique en ajoutant de l'ammoniaque au mélange de sulfate de cuivre et d'arséniate d'ammoniaque.

Arséniate de bismuth. D'après Berzelius, l'arséniate de bismuth renferme :

$$2Bi^2O^3,3As^2O^5;$$

l'auteur n'a jamais obtenu que l'arséniate

$$Bi^2O^3,As^2O^5 = Bi'''AsO^4$$

qui, à l'état hydraté (séché à 100-120°), renferme $1/2H^2O$. Cet arséniate, qui est tout à fait insoluble dans l'acide azotique, est un peu soluble dans un excès de sel de bismuth; il se dissout dans HCl, mais cette solution est *complétement* précipitée par l'eau. Ce précipité peut être entièrement privé d'acide arsénique en répétant plusieurs fois la précipitation.

L'arséniate de bismuth s'obtient en ajoutant à une solution acide d'azotate de bismuth de l'arséniate neutre ou basique de soude en excès, ou bien de l'acide arsénique; il ne reste pas trace de bismuth en dissolution. Aussi ce sel peut-il servir à doser le bismuth, mais il

ne peut pas, inversement, être employé au dosage de l'acide arsénique à cause de sa solubilité dans un excès d'azotate de bismuth.

Note sur la manière d'agir de l'acide sulfurique au contact de l'iodure de potassium, par M. HOUZEAU (1).

L'auteur a repris ses expériences relatives à l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'iodure de potassium purs et dilués. Il faut éviter d'ajouter de l'éther pour caractériser la réaction de l'iodure sur l'acide, car ce corps est à la fois un véhicule et un producteur d'eau oxygénée ; c'est le peroxyde d'hydrogène apporté par l'éther qui détermine l'oxydation du métal de l'iodure et qui met l'iode en liberté. Il faut employer le chloroforme pur, qui ne provoque jamais la décomposition mutuelle de l'acide sulfurique et de l'iodure de potassium.

Sur la formule de l'acide molybdique et sur l'équivalent du molybdène, par M. H. DEBRAY (2).

Le chlorure de molybdène a été préparé par l'action du chlore sur le métal légèrement chauffé. Le produit distillé dans un courant d'acide carbonique sec, afin d'éliminer le chlore en excès, a une couleur vert foncé. Il fond à 194° et bout à 268°, en donnant une vapeur rouge intense. La condensation de ces vapeurs donne de beaux cristaux à reflets verdâtres, facilement altérables à l'air humide et très-solubles dans l'eau. Leur dissolution produit une véritable ébullition, par suite de la chaleur dégagée, mais sans aucun dégagement de gaz ; le liquide qui en résulte est bleu ou vert. L'analyse de ce corps conduit à la formule M^2Cl^5, car elle exige 35 p. $^0/_0$ de métal, et trois analyses de ce corps ont donné de 35 à 35,2 p. $^0/_0$ de molybdène. La densité de vapeur prise à 350° dans l'appareil à mercure de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost a donné les deux nombres 9,53 et 9,40, peu différents de 9,47 qui représente la densité théorique du chlorure M^2Cl^5 correspondant à 4 volumes de vapeur.

Pour que la formule $M'O^5$ fût acceptable, il aurait fallu trouver pour la densité de ce chlorure 15,8 ou sa moitié 7,9 ($15{,}0 = \frac{5}{3}\,9{,}47$). Ces nombres, trop différents de ceux de l'expérience, ne laissent aucune incertitude à cet égard.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 714 (1868).
(2) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 732 (1868).

L'auteur a préparé l'acide molybdique pur en le sublimant dans un tube de platine. Celui qui a été volatilisé dans la porcelaine contient, dans les parties les plus compactes qui touchent le tube, un peu de silice et d'alumine que l'on met en évidence en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque.

Cet acide est très-léger. Pour le rendre compact, il faut le transformer en molybdate d'ammoniaque, qui donne par une calcination ménagée un acide dense et pur.

On opère d'abord la transformation de l'acide, qui est volatil, en oxyde rouge fixe en le chauffant dans un courant d'hydrogène à la plus basse température possible. Cette réduction s'effectue dans un tube en verre; elle est toujours accompagnée d'un transport de matière qui va former un anneau rouge au-dessus et en avant de la nacelle. Il faut retirer soigneusement cette matière du tube, en la soumettant à l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque, et en déterminer le poids, qui n'est pas négligeable : on achève la réduction dans un tube de porcelaine non vernissé à une température très-élevée.

A ces températures le molybdène attaque et réduit la porcelaine partout où il la touche; il est donc nécessaire d'employer des nacelles de platine, faciles à fabriquer avec une feuille de métal. L'alliage de deux métaux, assez limité, n'a d'ailleurs aucun inconvénient, mais il faut avoir soin de protéger la nacelle contre l'action de la porcelaine au moyen d'une lame intermédiaire de platine. Cette lame devient rapidement cassante parce que, sous l'influence de l'hydrogène, le platine réduit la porcelaine et lui prend du silicium et de l'aluminium.

Enfin, il faut éviter l'emploi de bouchons de liége susceptibles de fournir, lorsqu'ils sont un peu trop chauffés, des gaz carburés auxquels le molybdène emprunte du carbone. On faisait usage d'un long tube de porcelaine muni à son extrémité d'une tubulure étroite, faisant l'office de tube abducteur pour l'hydrogène; à l'autre extrémité, on adaptait une allonge, afin que l'appareil ne contînt aucune matière susceptible de fournir du charbon au métal. On purifiait l'hydrogène en le faisant passer sur une longue colonne de cuivre, maintenue au rouge; on le séchait ensuite avec de la potasse fondue.

	Ac. employé.	Métal réduit.	Équivalent.
1re expérience	5gr,514	3gr,667	48,03
2e —	7gr,910	5gr,265	48,04
3e —	9gr,031	6gr,015	47,84

Dans la dernière expérience, la matière, transportée lors de la réduction partielle, a été beaucoup plus considérable que dans les deux autres. L'anneau correspondait à 21 milligrammes. De plus, une petite quantité de matière très-ténue, entraînée par le courant d'hydrogène jusque dans le tube de dégagement, n'a pu être dosée. De là une petite diminution dans l'équivalent.

La synthèse du molybdate d'argent cristallisé vérifie ces résultats. En évaporant lentement dans une étuve obscure une solution ammoniacale d'acide molybdique et d'azotate d'argent, on obtient de petits octaèdres réguliers incolores et réfringents de molybdate d'argent. Cette solution, contenue dans un grand matras à fond plat, contient un peu plus d'argent que n'en exige l'hypothèse $M = 46$, $MO^3 = 70$. On l'amène doucement à sec, et en reprenant par l'eau on dissout l'excès d'azotate d'argent. Il est facile de déterminer dans cette liqueur le poids d'argent non précipité en le transformant en chlorure. On a obtenu :

1re expérience	48,00
2e —	47,98

Ces expériences vérifient donc l'équivalent du molybdène déterminé par M. Dumas.

Poudre d'algaroth et oxychlorure d'antimoine cristallisés, par M. L. SCHAEFFER (1).

On obtient de la poudre d'algaroth cristallisée, $2SbOCl + Sb^2O^3$, en chauffant, à 150°, 3 molécules d'alcool avec 1 molécule de trichlorure d'antimoine; il se forme en même temps du chlorure d'éthyle. Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux à peu près droits dont les arêtes aiguës sont remplacées par des biseaux.

Si l'on chauffe pendant plusieurs heures, à 160°, 1 molécule d'alcool avec 1 molécule de trichlorure d'antimoine, on obtient de l'oxychlorure SbOCl cristallisé. Ces cristaux sont en partie décomposés par l'eau, avec formation d'acide chlorhydrique et de poudre d'algaroth.

(1) *Deutsche Chemische Gesellsch. Berlin*, 1868, p. 135.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide iodhydrique sur la leucine et la tyrosine, par M. G. HUFNER (1).

La leucine, chauffée à 140-150° pendant 10 heures avec de l'acide iodhydrique concentré, fixe de l'hydrogène et se dédouble en ammoniaque et en acide caproïque. La tyrosine donne également de l'ammoniaque, et non de l'éthylamine, comme on aurait pu s'y attendre. L'auteur en conclut que la tyrosine n'est pas de l'*acide éthylamidoparoxybenzoïque*, mais de l'*acide amidophlorétique* qui, sous l'influence de l'acide iodhydrique, se dédouble en ammoniaque, phlorol et acide carbonique. La base que MM. Schmidt et Nasse ont obtenue par l'action de la chaleur sur la tyrosine ne serait pas ainsi de l'*éthyl-xyphénylamine*, mais de l'amidophlorol.

Sur l'iodate d'éthyle, par M. LISENKO (2).

L'iodure d'éthyle, mélangé de son volume d'éther, agit facilement ur l'iodate d'argent. Si la température du mélange ne dépasse pas 10°, la liqueur est incolore; après quelques jours, la réaction étant erminée, on mélange la solution éthérée avec l'eau, on y fait barboter de l'air pour volatiliser l'éther, et la liqueur qui d'abord surnageait l'eau vient alors tomber au fond de celle-ci. L'auteur n'a pas pu isoler l'iodate d'éthyle à l'état de pureté de ce liquide, qui bout à 75° en se décomposant; il se sépare des cristaux incolores (acide iodique?) et de l'iode; la distillation dans le le ne donne pas de meilleurs résultats.

Par l'évaporation de la solution éthérée primitive à l'air, il reste quelques gouttes d'un liquide d'une odeur pénétrante agréable.

L'action de l'ammoniaque sec sur l'iodate d'éthyle ne donne naissance à aucun produit cristallin, et il paraît que l'*iodamide* qui aurait se former n'existe pas du tout.

Sur la constitution de l'acide isoiodopropionique, par M. V. de RICHTER (3).

Lorsqu'on fait bouillir pendant une heure 1 molécule d'acide isoiodo propionique avec 2 molécules de cyanure de potassium en solu-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 391.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 455.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 449.

tion aqueuse, il se dépose, par le refroidissement, de l'iodure de potassium; la solution renfermant l'iso- ou β-cyanopropionate de potassium est incristallisable; traitée par la potasse jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'ammoniaque, elle fournit du succinate de potassium dont on isole l'acide succinique en agitant la liqueur, acidulée d'acide sulfurique, avec de l'éther. L'acide succinique ainsi obtenu est de l'acide succinique ordinaire, fusible à 181° et émettant des vapeurs très-irritantes, ce qui n'a pas lieu pour l'acide parasuccinique.

D'après M. Beilstein, l'acide isoïodopropionique, traité par l'oxyde d'argent, fournit l'acide hydracrylique; suivant M. Moldenhauer, c'est de l'acide lactique qui se forme. D'après sa transformation en acide succinique ordinaire, on devrait s'attendre à ce qu'il se forme de l'acide paralactique. L'auteur a repris l'étude de cette action, mais il n'a jamais pu obtenir d'acide lactique; il y a réduction d'argent et formation d'un sel d'argent; celui-ci fut transformé en sel de zinc et en sel de calcium, n'ayant ni les caractères ni la composition des lactates ou paralactates correspondants. L'action de la potasse ne donne pas davantage lieu à la formation d'acide lactique.

Lorsqu'on chauffe l'acide isoïodopropionique avec de l'eau de brome ou de l'eau de chlore, il y a de l'iode mis en liberté et formation d'acide isobromo- ou isochloropropionique. L'*acide iso-* ou β-*bromopropionique* $C^3H^5BrO^2$ (1) fond à 61°,5, est très-soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone; traité par l'oxyde d'argent, il ne fournit pas non plus d'acide lactique. L'*acide isochloropropionique* est incristallisable et fusible à 58°. Porté à l'ébullition avec de l'eau de chlore, il se transforme en un acide liquide. M. Wichelhaus a transformé l'acide isochloropropionique en acide carbacétoxylique par l'action de HAgO.

L'auteur pense que ces acides ne donnent pas d'acide lactique, parce que l'élément halogène y est plus éloigné du groupe carboxyle que dans les acides α.

On a :

Acide lactique ordinaire.	Acide α-iodopropionique.	Acide parasuccinique.
CH^3 — CH,OH — CO,OH	CH^3 — CH,I — CO,OH	CH^3 — CH $\langle$ CO,OH / CO,OH

(1) C = 12; O = 16; Ca = 40; etc.

Acide para- ou β-lactique.	Acide β-iodopropionique.	Acide succinique ordinaire.
CH^2,OH — CH^2 — CO,OH	CH^2,I — CH^2 — CO,OH	CH^2,CO,OH — CH^2,CO,OH

L'acide α-chloropropionique, dérivé de l'acide lactique ordinaire, donne en effet, comme l'a fait voir M. Wichelhaus, un isomère de l'acide succinique, l'acide α- ou parasuccinique.

De l'éther β-chloropropionique (10 gr.) fut porté à l'ébullition avec du cyanure de potassium (10 gr.), le chlorure de potassium ayant été séparé, la solution aqueuse de cyanopropionate fut portée à l'ébullition avec de la potasse aussi longtemps qu'il se formait de l'ammoniaque; la solution alcaline, neutralisée par de l'acide sulfurique et agitée avec de l'éther, cède à celui-ci l'acide parasuccinique qu'il abandonne par l'évaporation en longs prismes; il est souvent accompagné d'acide lactique.

L'acide parasuccinique fond à 130°,5. A 20°, il se dissout dans une partie et demie d'eau; il est aussi très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il ne précipite pas le chlorure ferrique. Son analyse conduit à la formule $C^4H^6O^4$. Le *sel de calcium*

$$C^4H^4O^4\overset{''}{Ca} + H^2O$$

ne perd que lentement son eau sur de l'acide sulfurique ou à 200°; il cristallise en petites aiguilles. Le *sel barytique*

$$C^4H^4O^4\overset{''}{Ba} + 2H^2O$$

se sépare de sa solution en masse amorphe, il ne perd que lentement son eau à 200°. Le *sel de zinc* se sépare en grains cristallins solubles dans l'eau; il brunit déjà à 115° et renferme $3H^2O$.

Le *sel de potassium* s'obtient en masse cristalline formée de petites aiguilles. Sa solution n'est précipitée ni par les chlorures de baryum et de calcium, ni par le chlorure ferrique; elle donne, avec l'acétate de plomb et l'azotate d'argent, un précipité caillebotté soluble à l'ébullition.

Constitution des acides fumarique et maléique. Ces acides diffèrent des acides succiniques par H^2 en moins. Traités par l'amalgame de sodium, ils donnent l'un et l'autre, ainsi que l'a fait voir M. Kekulé, de l'acide succinique; dans les deux cas, c'est de l'acide succinique ordinaire qui prend naissance. L'auteur a essayé de faire cette fixation d'hydrogène par le zinc.

Lorsqu'on ajoute du zinc à une solution aqueuse froide d'acide maléique, il se dissout sans dégagement d'hydrogène et la liqueur laisse séparer de beaux cristaux tricliniques qui sont du *maléate acide de zinc*,

$$(C^4H^3O^4)^2Zn,2H^2O.$$

Ce sel perd son eau à 100°, fond à 108°, puis se décompose. La solution d'où se déposent ces cristaux renferme de l'acide succinique ordinaire, mais point d'acide parasuccinique. L'action du zinc s'explique par l'équation :

$$\underset{\text{Acide maléique.}}{3C^4H^4H^4} + Zn = \underset{\text{Maléate acide de zinc.}}{(C^4H^3O^4)Zn} + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}.$$

Si l'on fait agir du zinc en excès, à chaud, sur le maléate acide, il se sépare du succinate de zinc pulvérulent.

Le zinc se dissout de même, sans dégagement d'hydrogène, dans une solution d'acide fumarique. Il se forme de longs prismes à quatre pans qui sont du fumarate de zinc, et la solution renferme également de l'acide succinique ordinaire.

Si l'acide maléique ne donne pas d'acide parasuccinique comme le supposait l'auteur d'après l'équation :

$$\underset{\text{Acide maléique.}}{\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ C\left\{\begin{array}{l} CO,OH \\ CO,OH \end{array}\right. \end{array}} + H^2 = \underset{\text{Acide parasuccinique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH\left\{\begin{array}{l} CO,OH \\ CO,OH \end{array}\right. \end{array}},$$

cela tient sans doute à une transposition des atomes.

Sur l'oxamide et l'urée, par MM. E. SCHEITZ, J. E. MARSH et A. GEUTHER (1).

M. Geuther pense que l'oxamide et l'urée dérivent de composés provenant eux-mêmes par réduction des acides oxalique et carbonique. Ce seraient des azo-combinaisons où l'azote remplacerait l'hydrogène atome pour atome. L'acide oxamique serait de l'acide azo-hydroxyacétique (azoglycolique); l'oxamide, de l'azo-hydroxyacétamide (azoglycocolle ou azoglycolamide); l'acide carbamique, de l'alcool azo-hydroxyméthylique, et l'urée, de l'azo-hydroxyméthylamine.

$C^2H^4O^4$ (2)	$C^2H^4O^6$	$C^2H^3AzO^6$
Acide acétique.	Acide hydroxyacétique (acide glycolique).	Acide azohydroxyacétique (acide azoglycolique).

(1) *Jena'sche Zeitschrift*, 1868, t. IV, p. 1. — Extrait de *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 299, 1868.

(2) $C = 12$; $O = 8$; $H = 1$; $Az = 14$. (Notation de M. Geuther.)

$C^2H^5AzO^2$ Acétamide.	$C^2H^5AzO^4$ Hydroxyacétamide (glycocolle) (glycolamide).	$C^2H^4Az^2O^4$ Azohydroxyacétamide (azoglycocolle) (azoglycolamide).
CH^4O^2 Alcool méthylique.	CH^4O^4 Alcool hydroxyméthylique (inconnu).	CH^3AzO^4 Alcool azohydroxyméthylique (acide carbamique).
CH^5Az Méthylamine.	CH^5AzO^2 Hydroxyméthylamine (inconnu).	$CH^4Az^2O^2$ Azohydroxyméthylamine (urée).

On peut envisager la composition de l'acide oxamique et de l'oxamide d'une autre manière encore; ils ne diffèrent l'un de l'acide carbamique, l'autre de l'urée, que par CO^2 en moins; le premier serait de l'acide formylcarbamique, le second de la formylurée.

CH^3AzO^4 Acide carbamique.	$\begin{pmatrix} CH^3AzO^4 \\ CO^2 \end{pmatrix}$ Acide oxamique.
$CH^4Az^2O^2$ Urée.	$\begin{pmatrix} CH^4Az^2O^2 \\ CO^2 \end{pmatrix}$ Oxamide.

Formylurée. $C^2O^4Az^2H^4$. Lorsqu'on met un atome d'urée en contact avec un atome d'acide formique, il n'y a pas de réaction à froid; à 100°, l'acide formique dissout l'urée; après avoir maintenu pendant quelque temps à 100°, on chauffe à feu nu jusqu'à faire bouillir la masse, il se fait un dégagement gazeux; par le refroidissement il se produit une bouillie de petits cristaux blancs différents par leur aspect de l'urée et du formiate d'ammoniaque; ils sont très-peu solubles dans l'alcool absolu et peuvent ainsi être débarrassés d'urée, de formiate d'ammoniaque et d'acide formique; traités par la soude caustique, ils ne dégagent pas d'ammoniaque. Ils constituent une combinaison métamère avec l'oxamide, mais non identique avec celle-ci, ainsi que le font voir ses propriétés. Elle se dissout facilement dans l'eau, très-peu dans l'alcool absolu froid, mieux à chaud. La solution alcoolique fournit par évaporation la combinaison primitive; la solution aqueuse se décompose pendant l'évaporation, il se produit de l'urée et de l'acide formique. La soude caustique n'agit pas à froid, à l'ébullition il y a dégagement d'ammoniaque.

La solution aqueuse de formylurée bouillie avec de l'oxyde de mercure et filtrée à chaud fournit par le refroidissement un composé blanc, lourd, qui a l'aspect de la combinaison d'urée et d'oxyde de mercure; l'alcool n'est pas réduit dans ce cas, cela n'a lieu qu'après une ébullition prolongée ou lorsqu'on fait évaporer au-dessus de l'a-

cide sulfurique, et alors seulement vers la fin de l'évaporation. A 159°, la formylurée fond en un liquide incolore qui, par refroidissement, se fige en une masse blanche. Chauffée au-delà de la température de fusion, elle se décompose; il se dégage d'abord de l'ammoniaque, ensuite de l'acide cyanhydrique; il reste de l'acide cyanurique et du charbon. Vers 190°, il se produit en outre un peu d'une huile volatile qui semble être de la formamide.

Action de l'acide cyanique sur la formamide. Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'acide cyanique sur de la formamide sèche, il se produit une grande quantité de cyamélide en même temps qu'il y a décomposition d'une autre portion; il se produit de l'acide prussique, mais point de formylurée.

Action de l'acide formique sur l'oxamide. A 100° il n'y a point de réaction; à 125° la décomposition commence, il se produit de l'oxyde de carbone; en chauffant jusqu'à 250°, la totalité de l'oxamide se transforme en oxalate d'ammoniaque; l'acide formique donne de l'oxyde de carbone et de l'eau; cette dernière détermine le changement de l'oxamide en oxalate d'ammoniaque.

Oxamide et anhydride acétique. Ces deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre, lorsqu'on les chauffe peu à peu de 140 à 160° en vase clos.

Oxamide et anhydride benzoïque. A 170° il n'y a point de réaction; à 200° il se produit de la benzamide et de l'acide benzoïque.

Combinaison d'oxamide et d'oxyde de cuivre. Ce composé, que M. Toussaint (1) a fait connaître, se produit aussi lorsqu'on ajoute de l'acétate neutre de cuivre à une solution bouillante d'oxamide, ou lorsqu'on fait chauffer le mélange des deux solutions; de l'acide acétique est mis en liberté. Il constitue une poudre légère, très-hygroscopique, décomposable par les acides minéraux forts (Toussaint). Ceux-ci agissent à froid, dissolvent l'oxyde de cuivre, et il reste de l'oxamide. L'acide acétique et l'ammoniaque concentrés agissent de la même manière; à l'état de dilution ces corps sont presque sans action. L'hydrogène sulfuré décompose la combinaison. Elle résiste très-bien à la chaleur et peut être chauffée au-delà de 140° sans éprouver de décomposition.

Une solution d'oxamide ajoutée à une solution d'acétate de plomb basique produit un précipité abondant qui semble être de l'oxalate de plomb basique : $6PbO,C^2O^6$. La solution d'acétate d'oxydule de mercure est réduite à l'ébullition par l'oxamide.

(1) *Répertoire de chimie pure*, 1re série, IV, 193 (1862).

Il est à remarquer que ces composés se forment par l'addition de l'oxyde métallique à l'oxamide, et ne ressemblent donc pas à ceux que donnent généralement les amides, qui perdent de l'eau en s'unissant à l'oxyde métallique.

Oxamide et hydrogène. A 60° un mélange de zinc et d'acide acétique transforme l'oxamide en glycolate d'ammoniaque acide. L'acide acétique seul n'a pas d'action sur l'oxamide (Henry et Plisson).

Anhydride acétique et urée. Lorsqu'on fait chauffer pendant quelque temps un atome d'urée avec deux atomes d'anhydride acétique, jusqu'à la température d'ébullition de l'anhydride, et qu'après le refroidissement on ajoute de l'eau, il se sépare de l'*acétylurée*. Il se forme un peu d'acide cyanique si on chauffe trop longtemps. Ce composé ossède toutes les propriétés indiquées par M. Zinin (1).

Anhydride benzoïque et urée. Un mélange de ces deux corps dans la proportion de leurs atomes, chauffé pendant quelque temps à 140-150°, fournit de l'acide cyanurique, de la *benzoylurée* et de la *benzamide*.

Dans une expérience où l'on a chauffé rapidement à 180°, il s'est formé des cristaux d'acide cyanurique et point de benzoylurée.

Urée et oxydes métalliques. Les acétates de cuivre et de mercure ne sont pas précipités par une solution d'urée.

Urée et hydrogène. L'urée traitée par un mélange d'acide acétique et de zinc ou de fer, ne fournit que de l'ammoniaque; avec le fer, il se produit des traces de bases amidées.

Sur le premier terme d'une nouvelle série d'acides, l'acide méthintrisulfonique, par M. THEILKUHL (2).

Jusqu'à présent on ne connaît que des acides mono- et disulfoniques, mais point d'acide trisulfonique; c'est à un acide de cet ordre que l'auteur est arrivé en cherchant à préparer l'*acide oxyméthylsulfonique* correspondant à l'*acide iséthionique* par la méthode qui a servi à M. Meves pour obtenir ce dernier. A cet effet, du méthylsulfate de chaux bien sec fut traité par de l'acide sulfurique fumant (renfermant 10 p. % d'anhydride), pendant un jour, au bain-marie; il y eut carbonisation et dégagement d'acide sulfureux; le produit fut ensuite versé dans de l'eau, soumis à l'ébullition pour détruire l'acide méthylsulfurique, traité par du carbonate de plomb et filtré; enfin, la liqueur filtrée, traitée par l'hydrogène sulfuré, fut neutralisée par du carbo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 403.

(2) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 134. Août 1868.

nate de chaux et amené à cristallisation; on obtint ainsi de beaux prismes, courts et durs, qui furent soumis à l'analyse. Les résultats de l'analyse ne s'accordèrent ni avec la formule de l'oxyméthylsulfonate ni avec celle de l'oxyméthylènsulfonate de chaux, mais bien avec la formule du sel de chaux d'un acide trisulfonique,

$$(C^2H)'''(S^2O^4)^3O^6Ca^3 + 2aq.$$

Les deux molécules d'eau, soit 4,2 p. $^0/_0$, se dégagent à 180°.

La formation de ce composé est assez difficile à expliquer; peut-être l'acide sulfureux qui se produit intervient-il dans la réaction. L'auteur nomme le radical triatomique $(C^2H)'''$ *méthine*, et l'acide sulfonique obtenu, *acide méthin-trisulfonique*. L'auteur donne aux homologues de C^2H les noms d'*éthine*, *propine*, *butine*, etc.

Le *méthintrisulfonate de chaux* est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu; on l'obtient en beaux cristaux en versant une couche d'alcool sur sa solution aqueuse. C'est un sel très-stable. Dans le but de doser le soufre à l'état d'acide sulfurique, il fut chauffé à 160° avec de l'acide azotique et du bichromate de potasse, mais il ne fut pas décomposé; la solution, traitée par du chlorure de baryum, fournit des cristaux de méthintrisulfonate de baryte.

Le *méthintrisulfonate de baryte* $(C^2H)'''(S^2O^4)^3O^6Ba^3$ s'obtient par double décomposition avec le sel de chaux; il forme des lamelles brillantes, solubles dans l'eau bouillante et dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, d'où il se dépose en lamelles ou en belles aiguilles.

Le *sel de potassium* $(C^2H)'''(S^2O^4)^3O^6K^3$ obtenu par le sel de chaux et le bicarbonate de potasse forme de petits prismes durs et brillants. Le *sel de plomb* forme un précipité cristallin peu soluble dans l'eau, surtout en présence de l'alcool. Vu au microscope, ce précipité est formé de petites aiguilles groupées en étoiles.

L'*acide méthintrisulfonique* obtenu par le sel de plomb et l'hydrogène sulfuré est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise dans le vide en longues aiguilles incolores et déliquescentes.

MM. Buckton et Hofmann ont obtenu des acides disulfoniques par l'action de l'acide sulfurique fumant sur les nitriles; pensant qu'un grand excès d'acide fumant provoquerait la formation d'acide trisulfonique, l'auteur a opéré sur l'acétonitrile, mais n'a obtenu que l'acide méthylèndisulfonique. Il pense qu'on pourra arriver à des acides trisulfoniques par l'action de l'acide sulfurique fumant sur les acides malique et tartrique; de même que par l'acide lactique, M. Strecker est arrivé à l'acide méthylèndisulfonique.

Sur l'acide picramique, par M. Th. PETERSEN (1).

Pour préparer l'acide picramique, le mieux est de traiter par l'hydrogène sulfuré une solution saturée à froid de picrate d'ammoniaque dans de l'alcool légèrement ammoniacal, et de précipiter ensuite par l'acide acétique; l'acide picramique se dépose ainsi en fines aiguilles.

L'acide picramique se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant en donnant une solution brune, d'où il se dépose, par l'évaporation au-dessus de chaux des cristaux rouge-brun à reflets bleuâtres de *chlorhydrate d'acide picramique*,

$$C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^2)OH,HCl.$$

Ce sel se sépare de sa solution saturée à chaud en aiguilles brunes, et les eaux mères fournissent encore une masse cristalline brune transparente. Ce sel est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il perd facilement de l'acide chlorhydrique par son exposition à l'air; la décomposition est complète à 80° et l'acide picramique reste à l'état d'une poudre rouge cochenille. On obtient le *chloroplatinate d'acide picramique*,

$$C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^2)OH,HCl,PtCl^2,$$

en ajoutant du chlorure de platine à une solution chaude de chlorhydrate; il se sépare par le refroidissement en petits cristaux grenus jaunes, quelquefois brunâtres, solubles dans l'alcool, très-peu solubles dans l'éther.

L'*azotate d'acide picramique* forme des lamelles brillantes brun-rouge, qui s'obtiennent par double décomposition entre l'azotate d'argent et le chlorhydrate précédent; il reste dans la liqueur filtrée.

L'acide picramique se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré; cette solution donne avec l'eau un précipité d'acide picramique, et la liqueur filtrée fournit par l'évaporation de petits cristaux bruns de *sulfate d'acide picramique*.

Sur le diazophénol, par MM. R. SCHMITT et A. COOK (2).

L'amidophénol obtenu à l'aide de l'iso- ou orthonitrophénol est identique avec celui obtenu par l'acide amidosalicylique, mais différent de celui préparé par le nitrophénol volatil. Si l'on arrose les chlorhydrates d'amidophénol avec de l'alcool absolu saturé d'acide azoteux,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 377.

(2) *Deutsche Chemische Gesellsch. Berlin*, 1868, p. 66.

ils se dissolvent avec une coloration d'abord bleue, puis brune. Il faut refroidir avec de la glace. Si l'on ajoute alors assez d'éther à la solution alcoolique pour qu'elle se trouble, il se sépare, après quelque temps, du chlorhydrate de diazophénol qui remplit tout le liquide. Le *chlorhydrate d'orthodiazophénol* cristallise en longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool. L'autre cristallise en rhomboèdes plus solubles dans l'alcool et renfermant de l'eau de cristallisation qu'ils perdent à l'air. Les auteurs n'ont pas pu obtenir les diazophénols à l'état de liberté. Les alcalis décomposent ces combinaisons; l'acide iodhydrique les transforme en iodophénols; l'acide chlorhydrique les résinifie. Si l'on distille les chloroplatinates de diazophénols, on obtient des chlorophénols; le chlorhydrate d'orthodiazophénol donne le monochlorophénol décrit par M. Dubois. L'autre chlorophénol est incristallisable, bouillant à 175-180° et d'une odeur agréable.

Sur les acides sulfoconjugés des hydrocarbures isomères C^9H^{12}, par M. O. JACOBSEN (1).

L'auteur, pour étendre la connaissance des différents hydrocarbures isomériques C^9H^{12} (2), en a préparé et examiné les acides sulfoconjugués et leurs sels.

On connaît les isomères suivants :

Cumène de l'acide cuminique ou propyle-benzine ;

Cumène de la houille (isocumène de M. Warren), triméthylbenzine;

Mésitylène ;

Ethyle-toluène;

Cumène de la phorone;

Hydrocarbure obtenu par M. Church en distillant l'eugénate de baryte (3).

On ne sait pas encore si les cumènes obtenus avec la phorone ou le camphre, ou l'acétone, sont identiques ou non.

I. *Acide sulfopropyle-benzolique* (4). L'auteur a préparé le sel barytique de cet acide en dissolvant le cumène de l'acide cuminique, bouillant de 149 à 151° dans un mélange d'acides sulfuriques anglais et fumant.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 85. (Avril, 1868.)

(2) $C = 12$; $O = 16$; $Ba = 137$, etc.

(3) L'auteur ne cite pas la triméthylbenzine de MM. Fittig et Ernst.

(4) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 572.

Le sel de baryte $Ba(C^9H^{11}SO^3)^2$ (1) est anhydre ; il constitue des paillettes nacrées solubles dans 30 parties d'eau à 16°, dans 18 parties d'eau à 60°, et dans moins de 2 parties à l'ébullition.

Sel de magnésium $Mg(C^9H^{11}SO^3) + 7H^2O$, soluble dans 3 à 4 parties d'eau.

Sel de calcium $Ca(C^9H^{11}SO^3)^2 + 2H^2O$, très-soluble.

Sel de strontium $Sr(C^9H^{11}SO^3)^2 + 2H^2O$. Une solution saturée à froid laisse déposer du sel anhydre quand on la porte à l'ébullition.

Sel de plomb $Pb(C^9H^{11}SO^3)^2 + H^2O$.

Sel d'argent $AgC^9H^{11}SO^3$, facilement soluble dans l'eau ; il cristallise en aiguilles dendritiques.

L'acide libre cristallise dans le vide en écailles nacrées, anhydres, extrêmement solubles, même déliquescentes. La solution aqueuse se décompose entre 115 et 120°.

Un acide sulfoconjugué, ne présentant que de légères différences avec le précédent, a été obtenu par l'auteur en traitant la styrone (point d'ébullition 245-252°) par l'acide sulfurique.

Le sel de baryte est soluble dans 17 parties d'eau à 10°.

L'acide libre cristallise plus facilement, etc.

II. *Acide sulfotriméthyle-benzoïque.* Cet acide a été préparé avec la triméthylbenzine ou l'isocumène extraite de l'essence de houille bouillant à 166°.

Le sel de baryte $Ba(C^9H^{11}SO^3)^2 + H^2O$ a déjà été décrit par MM. Beilstein et Kœgler (2). L'auteur l'a obtenu en croûtes cristallines et par une évaporation très-lente, en agrégations sphériques composées de petites aiguilles. Solubles à 18° dans 27 parties d'eau, à 100° dans 16 parties d'eau. Insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Sel de calcium $Ca(C^9H^{11}SO^3)^2 + H^2O$. Aiguilles microscopiques solubles dans 4 parties d'eau ; la solubilité n'augmente pas avec la température. Il existe aussi un sel avec 2 molécules d'eau de cristallisation.

Sel de strontium soluble dans 5,3 parties d'eau à 16°.

Sel de potassium $KC^9H^{11}SO^3 + H^2O$. Tables hexagonales du système rhombique ; soluble dans 1 1/2 partie d'eau à 20°, dans moins de 3/4 parties d'eau à 100°.

Sel de magnésium $Mg(C^9H^{11}SO^3)^2 + 2H^2O$. Soluble dans 8 parties d'eau à 18°.

(1) Voir Gerhardt et Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 87.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 235. — Voir aussi MM. Fittig et Ernst (*loc. cit.*).

Sel de manganèse $Mn(C^9H^{11}SO^3)^2 + 4H^2O$. Très-soluble.

Sel de zinc $Zn\,(C^9H^{11}SO^3)^2 + 6H^2O$. Tables rhombiques.

Sel de cobalt $Co(C^9H^{11}SO^3)^2 + 5H^2O$. 4 molécules d'eau se dégagent à 100°, la dernière à 160°.

Sel de cuivre $Cu(C^9H^{11}SO^3)^2 + 4H^2O$. Très-soluble.

Sel d'argent $AgC^9H^{11}SO^3$. Difficilement soluble; se sépare en croûtes à la surface des solutions.

L'acide libre cristallise en petits cubes dans la solution évaporée sur l'acide sulfurique. Il est précipité dans la solution aqueuse par l'éther. Il est fusible, mais non sans décomposition.

III. *Acide sulfomésitylénique.* Le mésitylène a été préparé d'après le procédé de M. Fittig (1 kilogramme d'acétone a donné 110 grammes de mésitylène sensiblement pur, bouillant de 163 à 170°). L'auteur a préparé l'acide sulfomésitylénique en dissolvant l'hydrocarbure dans un mélange de parties égales d'acides sulfuriques fumant et anglais.

Sel de baryum (1) $Ba(C^9H^{11}SO^3)^2 + 9H^2O$, prismes aplatis, pointus, solubles dans 15 parties d'eau à 18°. Sel efflorescent à la température ordinaire en perdant 8 molécules d'eau; le reste de l'eau n'est chassé qu'à 100°.

Sel de potassium $KC^9H^{11}SO^3 + H^2O$. Paillettes soyeuses réunies en sphères. Soluble dans 7 parties d'eau à 12°.

Sel d'ammonium $AzH^4C^9H^{11}SO^5 + H^2O$. Tables rhombiques, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel perd son eau à 110°, il se décompose à 250° en donnant probablement de la sulfomésitylénamide.

Sel de calcium $Ca(C^9H^{11}SO^3)^2 + 5H^2O$. Cristaux durs, réunis en croûtes, efflorescents à l'air sec.

Sel de cobalt $Co(C^9H^{11}SO^3)^2 + 6H^2O$. Paillettes couleur de chair.

Sel de cuivre $Cu(C^5H^{11}SO^3)^2 + 4H^2O$. Paillettes verdâtres solubles dans 17 parties d'eau à 10°.

Sel de plomb $Pb(C^9H^{11}SO^3)^2 + 9H^2O$. La solution concentrée se concrète par le refroidissement en un magma de feuilles nacrées. Soluble dans 6,4 parties d'eau à 20°, très-efflorescent. M. Hofmann a décrit un sel de plomb cristallisé en aiguilles; l'auteur n'a pu l'obtenir.

L'acide libre (2) $C^9H^{12}SO^3 + 2H^2O$ cristallise en un magma feuilleté, composé de tables hexagonales non déliquescentes.

Le mésitylène brut ne se dissout pas complétement dans le mélange

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique,* nouv. sér., t. VIII, p. 47.

(2) Voir Fittig (*loc. cit.*).

des acides sulfuriques anglais et fumant, il reste un hydrocarbure qui se dissout à son tour dans l'acide sulfurique fumant seul en formant un acide différent de l'acide sulfomésitylénique. L'auteur croit que c'est l'acide sulfoconjugué d'une tétraméthylebenzine.

L'auteur n'a pu isoler la benzine tétraméthylée de l'essence de houille. On n'a obtenu, en traitant par l'acide sulfurique l'isocumène impur, qu'un résidu de terpène $C^{10}H^{16}$, déjà décrit par MM. Beilstein et Kœgler.

IV. *Acide sulfométhyle-éthyle benzolique.* Cet hydrocarbure a été préparé par l'action du sodium sur un mélange de benzine bromée et d'iodure d'éthyle (1); mais le rendement a été tellement faible, qu'il n'a pas été possible de bien étudier l'acide et les sels; cependant l'auteur croit pouvoir en déduire qu'ils sont différents des sels de tous les isomères; le sel de baryum, par exemple, est notablement plus soluble dans l'eau que tous les autres sels barytiques.

V. *Acide sulfoconjugué du cumène préparé avec la phorone.* La phorone a été préparée avec l'acide camphorique d'après le procédé de Gerhardt et M. Liès-Bodart (2), et aussi avec l'acétone, en suivant les indications de M. Fittig (3).

L'auteur a obtenu un meilleur rendement en remplaçant l'acide phosphorique anhydre par le chlorure de zinc fondu.

Les acides et les sels obtenus avec le cumène dérivé des deux phorones sont identiques, mais ils diffèrent de ceux du cumène dérivé de l'acide cuminique.

L'acide libre cristallise en cubes microscopiques, comme l'acide sulfisocuménique.

Le sel de baryum ne cristallise qu'indistinctement, il se sépare en croûtes à la surface du liquide; il est plus soluble que le sulfisocuménate de baryum, auquel il ressemble beaucoup. Les sulfosels de baryum isomères cristallisent en paillettes.

Le sel de strontium est très-soluble; une solution saturée à froid ne laisse pas déposer de sel anhydre comme cela a été décrit pour le sulfocuménate isomérique.

Les sels de calcium et de plomb sont très-solubles.

Le sel d'ammoniaque cristallise en petits cristaux rhombiques.

M. Church a obtenu par la distillation de l'eugénate de baryum un

(1) Voir MM. Glinzer et Fittig, *Bulletin de la Société chimique*, t. IV, p. 36.
(2) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1849, p. 385.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 33.

hydrocarbure C^9H^{12}, et M. Calow signale un produit isomère avec l'acide eugénique, mais qui ne se combine plus à la potasse. L'auteur a distillé de l'eugénate de baryum pur mélangé avec le quadruple de chaux, et il a seulement obtenu de l'acide eugénique, sans trace d'hydrocarbure.

L'auteur confirme par ses travaux les résultats de M. Fittig; il en tire la conclusion que les acides sulfoconjugués et leurs sels présentent une différence assez grande pour qu'on puisse admettre aussi la différence des hydrocarbures isomériques C^9H^{12}.

Il affirme que les cumènes préparés ou avec le camphre ou avec l'acétone sont identiques, mais qu'ils sont isomériques avec celui qui dérive de l'acide cuminique.

Il paraît résulter des recherches de M. Fittig, que le cumène de la phorone est également de la propylbenzine, comme on le suppose aussi pour le cumène dérivé de l'acide cuminique. Il existe donc deux C^6H^3 (C^3H^7) isomères. Cette isomérie doit être déterminée, suivant l'auteur, par la place que C^3H^7 occupe dans la benzine. L'auteur admet donc que la place qu'un seul groupe de substitution occupe dans le noyau a une influence sur les propriétés des corps dérivés. Il pense aussi que les deux acides benzoïques qu'on obtiendrait par l'oxydation des deux cumènes isomériques ne seraient pas identiques (1).

Le cumène employé par l'auteur n'a pas eu un point d'ébullition constant (152 à 160°); cette différence de 8 degrés permet de supposer que la substance employée renfermait deux isomères. De plus, l'analyse du cumène dérivé de l'acétone présente une différence de 2 à 3 p. $^0/_0$ de carbone en moins, etc.

Les sulfocuménates eux-mêmes ne possèdent pas de propriétés assez saillantes pour décider l'identité des cumènes dérivés des phorones. On sait que M. Baeyer (2) a préparé la phorone pure et cristallisée, mais qui, chose curieuse, ne donne pas de cumène, de sorte qu'un examen nouveau des autres phorones est devenu nécessaire.

L'auteur ne parle pas de la phorone de M. Baeyer. Il n'a pas examiné la triméthylebenzine obtenue synthétiquement par MM. Fittig et

(1) Les recherches de l'auteur ont certainement un grand intérêt, mais ce mérite serait encore plus grand s'il avait poussé plus loin la purification des matières premières; le mésitylène a été employé à l'état impur, et ce sont surtout les cumènes dérivés des deux phorones qui n'ont pas présenté les garanties nécessaires pour décider la question des isoméries.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 303.

Ernst (1), qui seule présente des garanties de pureté, le cumène de MM. Beilstein et Kœgler, comme le démontrent les recherches de M. Fittig (2), n'étant souvent qu'un produit très-complexe, consistant en mésitylène.

S'il existe, comme l'admet M. Jacobsen, deux propylbenzines, il n'est pas absolument nécessaire d'attribuer leurs différences à la position relative des propyles dans la benzine, car on peut admettre que l'un des cumènes renferme du propyle normal et l'autre de l'isopropyle. Ce fait expliquerait facilement des différences aussi considérables.

Nouvelles synthèses de composés appartenant à la série aromatique, par M. W. KOERNER (3).

1° *Synthèse de l'acide anisique.* On sait que le nitrotoluène donne par l'oxydation de l'acide paranitrobenzoïque; l'éther méthylique du crésol

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CH^3\end{cases}$$

doit donc donner par analogie, lorsqu'on l'oxyde, de l'acide méthylparoxybenzoïque, c'est-à-dire de l'acide anisique.

L'expérience a vérifié l'hypothèse. On prépare l'éther méthylique du crésol en traitant le crésol potassé par un léger excès d'iodure de méthyle et un peu d'alcool méthylique dans un appareil à reflux; une action énergique se développe bientôt, on la modère en plongeant le matras dans l'eau froide; on chauffe ensuite doucement, on lave le produit avec de l'eau et de la potasse caustique, et on purifie par distillation. L'éther ainsi obtenu est un liquide incolore, moins dense que l'eau, d'une odeur aromatique rappelant l'anisol. Il bout sans décomposition à 174°. On le transforme en acide anisique en le faisant chauffer avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique faible dans un appareil à reflux.

2° *Synthèse de l'acide méthyloxybenzoïque.* On obtient cet acide par le procédé de M. Kekulé, en faisant agir simultanément le sodium et l'acide carbonique sur l'éther méthylique du phénol monobromé ordinaire. Cet acide est identique avec celui préparé par MM. Graebe et Schultzen (4) au moyen de l'acide oxybenzoïque.

Comme il existe trois phénols monoïodés, on pourra préparer aussi

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 573.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 43 (1868).

(3) *Bulletin de l'Académie belge*, 1867, et *Institut*, 1868, p. 54. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 326, 1868.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 373, 1868.

trois phénols monobromés, et on pourra à volonté passer du phénol aux acides oxybenzoïque, paraoxybenzoïque et salicylique.

3° *Synthèse du crésol correspondant à l'acide oxybenzoïque.* On traite à froid un mélange d'éther méthylique du phénol monobromé, d'iodure de méthyle et d'éther anhydre par un excès de sodium [méthode de M. Fittig] (1); il se produit une action lente, et on obtient de l'anisol et de l'éther méthylique du crésol correspondant à l'acide oxybenzoïque. Ce composé bout vers 175° et a une odeur particulière rappelant les pommes pourries. Avec le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique il fournit de l'acide méthyloxybenzoïque, et avec l'acide iodhydrique le crésol.

4° *Sur le toluène monoiodé et l'acide paraiodobenzoïque.* On prépare le toluène monoïodé en traitant le sulfate de diazotoluène par l'acide iodhydrique, lavant avec de la lessive de potasse d'abord, puis avec de l'eau, et en distillant. Le toluène monoïodé cristallise en petites feuilles brillantes ressemblant beaucoup à la naphtaline et possédant une odeur qui rappelle celle de la menthe. Il fond à 35°, bout à 211°,5 et se sublime déjà à une température inférieure. Il n'a pas été possible de le nitrer, une partie de l'iode étant mise en liberté.

Un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique faible transforme le toluène iodé en acide paraïodobenzoïque, isomérique avec l'acide iodobenzoïque; pour purifier cet acide, on volatilise le toluène iodé non attaqué, on ajoute de l'eau au résidu, on filtre, on lave avec de l'eau, on fait dissoudre dans le carbonate de sodium et on précipite par l'acide azotique, enfin on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Cet acide constitue des écailles nacrées, presque insolubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool bouillant. Il ne fond pas encore à 250°, mais commence à se sublimer à 230° en petites feuilles blanches, très-brillantes. Le sel de sodium cristallise en longues aiguilles transparentes. La potasse caustique en fusion transforme l'acide paraïodobenzoïque en un acide qui semble être de l'acide paroxybenzoïque.

Sur l'acide thiobenzoïque, par MM. A. ENGELHARDT, P. LATSCHINOFF et S. MALYSCHEFF (2).

M. Cloëz a décrit comme de l'*acide thiobenzoïque* C^7H^6OS un corps cristallisé fusible à 120°, très-peu soluble dans l'éther, qu'il a obtenu

(1) Ou plutôt méthode de M. Wurtz. (*Réd.*).

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 353.

par l'action du chlorure de benzoïle sur une solution alcoolique de monosulfure de potassium. M. Tüttscheff a obtenu le *thiobenzoate d'éthyle* $C^7H^5(C^2H^5)OS$ par l'action du chlorure de benzoïle sur l'éthylmercaptide de plomb. Cet éther, traité par le sulfhydrate de potassium, a fourni aux auteurs le *thiobenzoate de potassium* C^7H^5KOS; celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique, donne un acide thiobenzoïque complétement différent de celui qu'a décrit M. Cloëz, car il se sépare à l'état d'une huile jaune qui, refroidie à 0°, se prend en une masse cristalline radiée, fusible déjà à la chaleur de la main, vers 24°, soluble en toutes proportions dans l'éther et dans le sulfure de carbone. Cet acide s'oxyde à l'air en donnant un corps cristallisé, doué de toutes les propriétés de l'acide de M. Cloëz et qui est le *bisulfure de benzoyle* $(C^7H^5O)^2S^2$ décrit plus loin; la seule différence réside dans le point de fusion, qui est situé à 128° au lieu de 120°.

L'*acide thiobenzoïque* prend naissance dans différentes réactions :

1° par l'action du chlorure de benzoïle sur le monosulfure de potassium :

$$C^7H^5OCl + K^2S = C^7H^5KOS + KCl;$$

2° par l'action du sulfhydrate de potassium en solution alcoolique sur les éthers thiobenzoïques :

$$C^7H^5(C^2H^5)OS + KHS = C^7H^5KOS + C^2H^6S,$$

sur l'anhydride thiobenzoïque et sur l'anhydride benzoïque :

$$(C^7H^5O)^2O + 2KHS = C^7H^5KO^2 + C^7H^5KOS + H^2S,$$

ainsi que sur le benzoate de phényle :

$$C^6H^5O,C^7H^5O + KHS = C^6H^6O + C^7H^5KOS;$$

3° par l'action de la potasse alcoolique ou de l'ammoniaque aqueuse sur l'anhydride thiobenzoïque;

4° par la décomposition du bisulfure de benzoïle par la potasse ou le sulfhydrate de potassium en solution alcoolique.

L'acide thiobenzoïque est légèrement volatil à la température ordinaire; on peut le distiller avec la vapeur d'eau; par la distillation sèche, il se décompose en donnant de l'acide benzoïque et d'autres produits non examinés. Il ne cristallise pas de ses solutions dans l'éther et le sulfure de carbone, même dans un mélange réfrigérant. Exposées à l'air, ces solutions laissent une huile jaunâtre d'où se déposent, après quelque temps, des cristaux de bisulfure de benzoïle.

(1) $C = 12$; $O = 16$; $S = 32$.

L'acide nitrique le transforme en bisulfure de benzoïle et en acide benzoïque. Il se dissout dans les alcalis et les carbonates alcalins; sa solution ammoniacale se décompose au bain-marie en donnant du sulfure d'ammonium.

Thiobenzoate de potassium C^7H^5KOS. Celui obtenu par M. Cloëz est identique avec celui que l'on obtient par l'éther thiobenzoïque de M. Tüttscheff. On l'obtient pur par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu bouillant, d'où il se dépose en beaux prismes ou en tables transparentes jaunâtres; il est très-soluble dans l'eau.

Si l'on ajoute à sa solution de l'iodure ioduré de potassium, l'iode disparaît et il se précipite un corps blanc insoluble qui est du bisulfure de benzoyle :

$$2C^7H^5KOS + 2I = 2KI + (C^7H^5O)^2S^2.$$

Le sulfate de cuivre occasionne dans la solution du sel de potassium un précipité jaune verdâtre qui, par un excès de réactif, devient d'un rouge vif, et auquel le sulfure de carbone enlève ensuite du bisulfure de benzoyle.

Le chlorure ferrique occasionne la même décomposition et est ramené à l'état de chlorure ferreux. Les sels de plomb et d'argent donnent des précipités blancs.

Thiobenzoate de sodium. Très-soluble dans l'alcool, d'où il se sépare en masse confusément cristalline.

Le *sel de baryum* C^7H^5BaOS se dépose de sa solution alcoolique en lamelles qui perdent facilement leur eau de cristallisation.

Le *sel de plomb* C^7H^5PbOS est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans le sulfure de carbone bouillant, d'où il se sépare par le refroidissement en petites aiguilles déliées. Ce sel noircit par la chaleur, par suite de la formation de sulfure de plomb.

Le *sel d'argent* C^7H^5AgOS est un précipité blanc jaunâtre insoluble dans l'eau. Si l'on fait bouillir le précipité au sein de la liqueur d'où il s'est déposé, il se forme du sulfure d'argent et de l'acide benzoïque.

Thiobenzoate d'éthyle $C^7H^5(C^2H^5)OS$. Il se forme, comme l'a montré M. Tüttscheff, par l'action du chlorure de benzoyle sur le mercaptide de plomb; il se forme aussi par l'iodure d'éthyle et le thiobenzoate d'argent. Si l'on veut le préparer par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution aclcoolique d'acide thiobenzoïque, on obtient de l'éther benzoïque et de l'hydrogène sulfuré. C'est un liquide incolore d'une odeur de mercaptan et d'éther benzoïque, bouillant à 243°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Traité par la po-

tasse alcoolique, il donne du benzoate de potassium et du mercaptan; traité par le sulfhydrate de potassium, il donne du mercaptan et du thiobenzoate de potassium; oxydé par l'acide nitrique, il fournit de l'acide benzoïque ou nitrobenzoïque et de l'acide éthylsulfureux

$$C^2H^6SO^3.$$

Thiobenzoate d'amyle $C^7H^5(C^5H^{11})OS$. Se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur le mercaptan amylique. C'est un liquide oléagineux insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 271° en se décomposant en partie. Ses réactions sont analogues à celles de l'éther éthylique.

Anhydride thiobenzoïque $(C^7H^5O)^2S$. Se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur le thiobenzoate de potassium. Le produit, lavé à l'eau et au carbonate de soude, fournit une huile soluble dans l'éther et se concrétant par le froid en une masse cristalline insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée, évaporée à une basse température, l'abandonne en beaux prismes ayant l'éclat de la cire, fusibles à 48° et se décomposant par la distillation. L'ammoniaque aqueuse le dissout en donnant de la benzamide et du thiobenzoate d'ammoniaque. La potasse le transforme en benzoate et thiobenzoate.

On a considéré comme de l'acide thiobenzoïque anhydre le corps obtenu par MM. Liebig et Woehler par l'action du chlorure de benzoyle sur le sulfure de plomb; d'après les auteurs il se forme ainsi plusieurs combinaisons thiobenzoïques. La réaction est très-vive, on l'achève en chauffant au bain de sable. L'éther bouillant enlève au produit de la réaction du bisulfure de benzoyle qu'il abandonne par le refroidissement en cristaux rosés; la liqueur éthérée, séparée de ces cristaux, abandonne par l'évaporation une huile donnant différents produits à la distillation, notamment de l'acide benzoïque et une masse cristalline sulfurée; la portion insoluble dans l'éther renferme encore du bisulfure de benzoyle et de fines aiguilles rouge foncé qui sont une combinaison plombique peu soluble dans le sulfure de carbone bouillant et renfermant $C^7H^5PbS^2$. Il n'y a production d'anhydride thiobenzoïque que si l'on évite une trop grande élévation de température.

Bisulfure de benzoyle $(C^7H^5O)^2S^2$. On a vu dans quelles circonstances ce corps prend naissance. Le sulfure de carbone bouillant le dissout et l'abandonne lentement, par le refroidissement et l'évaporation, en beaux prismes brillants ou en tables hexagonales. C'est la plus stable des combinaisons thiobenzoïques. Il est très-certainement identique avec le composé obtenu par M. Mosling par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'anhydride benzoïque.

Le bisulfure de benzoyle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en aiguilles ou en lamelles. Il fond à 120°; chauffé un peu plus fort, il se colore en violet-rouge. Il est insoluble dans l'ammoniaque aqueuse. L'acide azotique ne l'attaque pas. L'hydrate de potasse le dissout en donnant du benzoate et du thiobenzoate. Le sulfhydrate de potassium en solution alcoolique le transforme en thiobenzoate avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le *chlorure de cinnamyle* C^9H^7OCl agit de même énergiquement sur l'éthylmercaptide de plomb, en donnant du chlorure de plomb et une huile insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et bouillant à 250° en se décomposant partiellement; c'est du *thiocinnamate d'éthyle* se dédoublant, sous l'influence du sulfhydrate de potassium en solution alcoolique, en mercaptan et *thiocinnamate de potassium* C^9H^7KOS.

Le *chlorure de succinyle* réagit très-vivement sur le mercaptide de plomb, en donnant du chlorure de plomb et une huile d'une odeur très-désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et décomposable par la distillation.

Les auteurs poursuivent l'étude de ces composés.

Sur le camphre et sur l'acide camphorique, par M. W. WEYL (1).

Lorsqu'on chauffe à 200° de l'acide camphorique avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127°, on obtient un hydrocarbure C^9H^{18} qui, après lavages et distillation sur du sodium, bout entre 115 et 118° (on en obtient 4 cent. cubes pour 8 grammes d'acide). Cet hydrocarbure ne se combine pas au brome. Traité à 100°, pendant huit jours, par un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse, il fournit un acide cristallisé en aiguilles incolores, fusibles et volatiles.

Le camphre, traité de même, fournit trois hydrocarbures (20 cent. cubes pour 20 gr. de camphre). Après lavages et distillations sur du sodium, l'un bout entre 135 et 140° et renferme C^9H^{16}. La majeure partie, $C^{10}H^{18}$, bout vers 163°. Ce dernier, chauffé lui-même avec IH à 200°, se transforme en un troisième hydrocarbure $C^{10}H^{20}$, bouillant entre 170 et 175°. Les hydrocarbures C^9H^{16} et $C^{10}H^{18}$ se combinent directement au brome, sans dégager HBr, et fournissent des bromures incolores. Ils sont facilement oxydés; $C^{10}H^{18}$ donne quatre acides : de l'acide acétique; un acide incolore, cristallisable, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; deux autres acides dont l'un,

(1) *Deutsche Chemische Gesselsch. Berlin*, 1868, p. 94.

ayant les propriétés de l'acide uvitique et fusible entre 284 et 290°, donne un sel barytique soluble, et l'autre un sel insoluble.

Traitée de même, l'essence de térébenthine donne un hydrocarbure bouillant à 163°.

Sur les acides monosulfonaphtaliques, par M. V. MERZ (1).

Faraday a déjà fait voir qu'il se produit deux acides monosulfonaphtaliques isomériques lorsqu'on dissout la naphtaline dans de l'acide sulfurique concentré. L'un de ces acides forme un sel barytique soluble, l'autre un sel insoluble dans l'eau froide; l'auteur les distingue par les lettres α et β. Le premier s'obtient en ajoutant peu à peu de la naphtaline dans un excès d'acide sulfurique concentré et chaud; il se forme en même temps un peu d'acide disulfonaphtalique; on étend d'eau et on sature par du carbonate de baryte; la liqueur filtrée, étant concentrée et additionnée d'alcool, laisse déposer du disulfonaphtalate de baryum, tandis que l'α-sulfonaphtalate reste en dissolution et cristallise par évaporation; ce dernier exige 21 parties d'eau bouillante et 88,5 parties d'eau froide pour se dissoudre. Pour préparer en même temps les acides α et β et pour pouvoir les séparer facilement, l'auteur opère de la manière suivante :

On chauffe 3 parties d'acide sulfurique concentré avec 4 parties de naphtaline au bain-marie, pendant 10 heures; après quoi on verse la solution dans 10 à 12 fois son poids d'eau bouillante; on sépare la naphtaline non attaquée et l'on sature la liqueur bouillante par du carbonate de plomb, on filtre et l'on épuise le dépôt par de l'eau bouillante. Par le refroidissement, il se sépare des croûtes cristallines ou des amas de petits cristaux qui sont le β-monosulfonaphtalate de plomb, qu'on purifie par de l'alcool bouillant qui dissout du sel α. Les eaux-mères du sel β fournissent par le concentration le sel α en mamelons volumineux, durs et colorés, formés de lamelles cristallines et accompagnés d'un peu de sel β. Les dernières eaux-mères fournissent une masse incristallisable très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, de disulfonaphtalate de plomb.

Pour purifier le sel α, qui est très-coloré, on le dissout dans 10 parties d'alcool bouillant, on distille la liqueur filtrée et l'on dissout le résidu dans de l'eau; on obtient ainsi une solution jaunâtre d'où se séparent des flocons bruns après quelques jours; la solution filtrée, presque incolore, fournit le sel α, dont on achève la purification par plusieurs

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 393.

cristallisations. Le sel de plomb α renferme $(C^{10}H^7SO^3)^2Pb + 3H^2O$; il ne se décompose pas à 170-180°, mais il se charbonne lentement à 240°. Il se dissout dans 27 parties d'eau et dans 11 parties d'alcool froid à 85 centièmes; le sel impur se dissout plus facilement dans l'eau que le sel pur.

Le sel de plomb β cristallise en petites lames, épaisses, dures et limpides, réunies en faisceaux ou en croûtes; ils renferment une quantité d'eau variable. Il se dissout dans 115 parties d'eau et dans 305 parties d'alcool à 10° ; il est plus soluble dans l'eau bouillante; il ne se décompose pas à 240°. Sur la lame de platine, il brûle comme de l'amadou, tandis que le sel α répand une flamme fuligineuse.

Le *sel de baryum* α $(C^{10}H^7SO^3)2Ba + H^2O$ cristallise dans l'eau ou dans l'alcool en grandes lames incolores; il perd son eau à 80-90° (et non à 160°); il se décompose à 240°. Il se dissout à 10° dans 87 parties d'eau et dans 350 parties d'alcool; à chaud, il est beaucoup plus soluble.

Le sel barytique β se sépare généralement en fines écailles blanches; il est difficile à distinguer et à séparer du précédent; il brûle comme de l'amadou, et le sel α avec flamme. Il se dissout dans 290 parties d'eau et dans 1950 parties d'alcool à 10°; il est aussi très-peu soluble dans l'alcool bouillant.

Le *sel de calcium* α $(C^{10}H^7SO^3)2Ca + 2H^2O$ ressemble au sel barytique; il est quelquefois en grains laiteux renfermant $3H^2O$ dont 1 molécule se dégage à 70°; il se décompose lentement vers 280°. Soluble à 10° dans 16,5 parties d'eau et dans 19,5 parties d'alcool, beaucoup plus soluble à chaud.

Le sel β est anhydre; c'est de tous les β-monosulfonaphtalates celui qui cristallise le plus facilement. Soluble à 10° dans 76 parties d'eau et dans 437 parties d'alcool.

Le *sel de potassium* α $(C^{10}H^7SO^3K) + H^2O$ cristallise en lamelles soyeuses dans l'alcool bouillant; il est soluble à 11° dans 13 parties d'eau et dans 108 parties d'alcool. Le sel β, qui renferme aussi $1/2H^2O$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles nacrées, réunies en faisceaux. Il perd son eau à 80°; à 10°, il se dissout dans 15 parties d'eau et dans 115 parties d'alcool; comme pour le sel α, les solutions saturées à chaud se prennent en un magma cristallin par le refroidissement.

On voit qu'en général les sels β sont moins solubles et plus stables à chaud que les sels α.

L'acide α, séparé du sel de plomb, a les propriétés indiquées par Berzelius et par d'autres auteurs. L'acide β, comme ses sels, est très-stable. Chauffé à 200° avec HCl concentré, il reste inaltéré, tandis que

l'acide α se dédouble facilement en naphtaline et en acide sulfurique. L'auteur attribue l'isomérie de ces deux acides à la position qu'occupe le reste sulfurique SO^3H.

Sur le mercure-naphtyle et quelques dérivés de la naphtaline, par MM. R. OTTO et G. MÖRIES (1).

La naphtaline monobromée a été préparée d'après la méthode de M. O. Glaser (2); elle bout à 277-278°. M. Glaser indique 285°; Wahlforss 277° (3).

Mercure-naphtyle. Lorsqu'on fait bouillir de la naphtaline bromée, dissoute dans de la benzine avec un excès d'amalgame de sodium pâteux pendant 16 à 18 heures, et qu'on filtre bouillant, il se dépose pendant le refroidissement du mercure-naphtyle qu'on purifie par une cristallisation dans la benzine ou le sulfure de carbone bouillants. La réaction a lieu en vertu de l'équation suivante :

$$2(C^{10}H^7Br) + Na^2Hg = (C^{10}H^7)^2Hg + 2NaBr.$$

Le mercure-naphtyle constitue de petits cristaux blancs, brillants, qui, vus au microscope, se présentent sous la forme de prismes rhombiques avec des pointements à quatre faces, et ont, dans une certaine position, l'apparence d'enveloppes de lettres; ils sont inaltérables à l'air et à la lumière, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant, la benzine froide et l'éther, solubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme bouillants. Point de fusion, 243°. Chauffés au delà, ils se décomposent en fournissant un corps volatil cristallin et un résidu de charbon et de mercure.

Le mercure-naphtyle calciné avec de la chaux sodée se décompose principalement d'après l'équation suivante :

$$(C^{10}H^7)^2Hg + H^2O = 2C^{10}H^8 + HgO.$$

Il se produit en même temps un autre carbure d'hydrogène solide, mais en très-faible quantité; il est possible que ce soit du dinaphtyle.

Lorsqu'on chauffe le mercure-naphtyle avec l'acide iodhydrique, il y a production d'iodure de mercure et de naphtaline

$$(C^{10}H^7)^2Hg + 2HI = HgI^2 + 2C^{10}H^8.$$

Les acides chlorhydrique et bromhydrique agissent de la même façon.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 162.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 365 (1866).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 488 (1865).

Les acides cyanhydrique et sulfhydrique n'ont pas d'action. Les acides azotique et sulfurique décomposent le mercure-naphtyle; il se produit de la nitronaphtaline et de l'azotate de mercure d'une part, de l'autre de l'acide sulfonaphtalique et du sulfate de mercure.

Diiodure de mercure-naphtyle. L'iode détermine d'abord la formation du diiodure de mercure-naphtyle; ce dernier est décomposé par un excès d'iode en naphtaline iodée et en iodure de mercure,

$$(C^{10}H^7)^2Hg + 2I = (C^{10}H^7)^2HgI^2$$

et

$$(C^{10}H^7)HgI^2 + 2I = 2(C^{10}H^7I) + HgI^2.$$

On obtient le diiodure cristallisé en ajoutant 2 atomes d'iode à du mercure-naphtyle dissous dans du sulfure de carbone et en chassant ce dernier par la distillation; on purifie par une cristallisation dans l'alcool bouillant. Ce sont de belles aiguilles satinées, molles, flexibles, qui, vues au microscope, apparaissent sous forme de prismes allongés rhombiques; ces cristaux sont inaltérables à la lumière et se groupent en dendrites lorsque leur cristallisation s'effectue lentement; ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Point de fusion, 185°. Chauffés avec de la chaux, ils se décomposent, ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$(C^{10}H^7)^2HgI^2 + H^2O = HgO + 2I + 2C^{10}H^8.$$

Bouillis avec de la potasse alcoolique, les cristaux se colorent d'abord en gris, ensuite en noir; l'eau précipite de la solution de petits cristaux blancs fusibles à 233°. Lorsqu'on fait bouillir l'iodure dissous dans la benzine avec de l'oxyde d'argent, il se produit de l'iodure d'argent.

Naphtaline monoiodée. On ajoute de l'iode à une solution de diiodure de mercure-naphtyle dans le sulfure de carbone, jusqu'à ce que la coloration violette subsiste; on sépare l'iodure de mercure par filtration, on chasse le sulfure de carbone et on lave la naphtaline iodée avec une solution d'iodure de potassium. Ce composé constitue une huile épaisse, incolore, ne se solidifiant pas dans un mélange de neige et de sel marin, bouillant au-dessus de 300°, plus dense que l'eau, insoluble dans l'eau, miscible en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone; il a une odeur particulière rappelant celle de la naphtaline bromée; il dissout l'iode et l'iodure de mercure; l'acide sulfurique le dissout en mettant de l'iode en liberté, l'amalgame décompose facilement sa solution alcoolique en iodure de sodium et naphtaline. La potasse alcoolique en tube scellé

forme, à 160°, de l'iodure de potassium, de la naphtaline et des produits résineux.

Le brome agit comme l'iode sur le mercure-naphtyle ; il se produit d'abord un dibromure cristallisant en aiguilles dans l'alcool bouillant ; un excès de brome forme de la naphtaline bromée et du bromure de mercure.

Acétyle-mercuroxynaphtyle. L'acide acétique décompose le mercure-naphtyle en naphtaline et acétyle-mercuroxynaphtyle

$$(C^{10}H^7)^2Hg + C^2H^4O^2 = C^{10}H^8 + C^{10}H^7,C^2H^3O,HgO.$$

On fait dissoudre le mercure-naphtyle dans de l'acide acétique cristallisable bouillant, on évapore pour volatiliser la naphtaline et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce composé constitue de petites aiguilles blanches satinées, groupées en sphères, qui, vues au microscope, se présentent sous forme de prismes ou tables rhombiques aplatis. Il est sans odeur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique bouillant, l'alcool, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme, peu soluble dans l'éther. Point de fusion, 154° (1).

L'acide chlorhydrique et ses analogues (HI et HBr) décomposent l'acétyle-mercuroxynaphtyle en chlorure de mercure, naphtaline et acide acétique :

$$C^{10}H^7,C^2H^3O,HgO + 2HCl = HgCl^2 + C^{10}H^8 + C^2H^4O^2.$$

L'acide sulfurique concentré forme du sulfate de mercure et des acides acétique et sulfonaphtalique.

Les acides formique concentré et butyrique agissent sur le mercure-naphtyle comme l'acide acétique ; le premier fournit un composé cristallisé, le second une huile.

Le mercure-naphtyle chauffé avec de l'eau, ainsi qu'avec de l'iodure d'éthyle à 140°, ne se décompose pas.

L'amalgame de sodium n'agit pas sur une solution alcoolique de mercure-naphtyle ; à la température ordinaire le cuivre, le zinc et l'étain ne le décomposent pas ; le chlorure de mercure ne s'y combine pas.

Le *chlorure de sulfonaphtaline* (2) en solution alcoolique est décom-

(1) L'acide acétique cristallisable bouillant dissout de grandes quantités de naphtaline, l'acide froid en dissout aussi. L'acide formique concentré agit de la même manière. L'eau précipite ces dissolutions. Ces faits n'étant pas connus, les auteurs les signalent en passant.

(2) Kimberly, *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 258 (1860).

posé en naphtaline et en sulfite. L'amalgame agit de la même manière sur l'acide sulfonaphtalique

$$C^{10}H^7SO^2,H,O + H^2 = SO^2 + H^2O + C^{10}H^8.$$

Cette réaction différencie les acides sulfonaphtalique de l'acide benzolsulfurique et de ses homologues, ces derniers n'étant pas décomposés dans ces circonstances.

Le chlorure de sulfonaphtaline en solution acide est transformé par l'hydrogène naissant en sulfonaphtol (sulfhydrate de naphtyle).

L'*acide naphtaline-sulfureux* $C^{10}H^7SO,H,O$ obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution éthérée de chlorure de sulfonaphtaline, constitue une huile épaisse, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, se changeant à l'air en acide sulfonaphtalique. Le zinc et l'acide sulfurique le transforment en sulfonaphtol.

On obtient l'acide bromonaphtaline-sulfurique $C^{10}H^6BrSO^2,H,O$ en dissolvant la naphtaline bromée dans de l'acide sulfurique de Nordhausen. Convenablement purifié, il constitue une masse cristalline blanche soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les *sels de potassium et de sodium* se présentent sous forme de petites feuilles brillantes blanches, très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid.

Sel de calcium $(C^{10}H^6BrSO^2)^2Ca'',O^2 + 3H^2O$. Petites lamelles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de baryum $(C^{10}H^6BrSO^2)Ba'',O^2 + 2H^2O$. Ressemble au sel de calcium.

Sel de plomb $(C^{10}H^6BrSO^2)^2Pb'',O^2 + 1\ {}^1/_2\ H^2O$. Petits cristaux blancs indistincts, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il se sépare d'une solution aqueuse saturée à l'ébullition, d'abord sous forme de pellicules amorphes.

Sel d'argent. Précipité blanc, lourd, presque insoluble dans l'eau et y noircissant à l'ébullition.

L'acide bromonaphtaline-sulfurique en solution alcaline est réduit par l'hydrogène en naphtaline et en sulfite :

$$C^{10}H^6BrSO^2,H,O + 4H = BrH + H^2O + SO^2 + C^{10}H^8.$$

Le *chlorure de sulfobromonaphtaline* obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le bromonaphtalinesulfate de sodium est une masse huileuse, poissante, rappelant la térébenthine, non volatile sans décomposition, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, la ben-

zine et l'alcool; dans ce dernier, avec régénération d'acide bromonaphtaline-sulfurique.

L'*amide de l'acide bromonaphtaline-sulfureux* est produite par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure. On obtient des feuilles blanches satinées lorsqu'on le fait cristalliser dans l'eau, et de petites aiguilles lorsque l'alcool sert de dissolvant. Point de fusion, 195°.

Le chlorure de sulfonaphtaline bromée en solution dans de la benzine est vivement attaqué par l'amalgame de sodium; l'acide chlorhydrique précipite de la solution aqueuse des sels de sodium, une huile épaisse, soluble dans l'eau, qui est sans doute de l'acide bromonaphtaline-sulfureux; les acides précipitent cette solution aqueuse. Le sel de plomb se présente sous forme de belles aiguilles brillantes peu solubles dans l'eau.

Sur l'acide ménaphtoxylique (naphtaline-carboxylique) et ses dérivés, par M. A. W. HOFMANN (1).

L'oxalate de naphtylamine primaire soumis à la distillation fournit un produit riche en naphtylformamide. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$C^2O^2.(OH)^2,\ C^{10}H^7.AzH^2 = C(HO).C^{10}H^7.HAz + H^2O + CO^2.$$

En traitant ce produit par de l'acide chlorhydrique concentré, il se volatilise en même temps que de l'eau du nitrile d'acide *naphtaline-carboxylique* ou *ménaphtoxylique*; c'est un liquide bouillant de 290 à 300°, qui, amené à une basse température, se prend en masse et peut alors être comprimé et cristallisé dans l'alcool. Ainsi purifié, ce nitrile fond à 33°,5 et bout à 296°5; avec le sulfure d'ammonium, il fournit des cristaux de la composition : $C^{11}H^9AzS$, solubles dans l'alcool et fusibles à 126°.

L'*amide de l'acide naphtaline-carboxylique* $C^{10}H^7.CO.AzH^2$ se produit lorsqu'on fait dissoudre le nitrile dans une lessive alcoolique de soude et qu'on traite par l'acide chlorhydrique. Il constitue des aiguilles peu solubles dans l'alcool, fusibles à 244° et volatiles à une température plus élevée.

L'*acide naphtaline-carboxylique* $C^{10}H^7.CO.OH$ se forme lorsqu'on traite pendant quelque temps le nitrile ou l'amide par de la soude caustique et qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique. Il est peu soluble

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 291, 1868, et *Deut. Chem. Ges. Berlin*, 1868, p. 38.

dans l'eau, plus soluble dans l'alcool bouillant. Il constitue des aiguilles incolores, fusibles à 160°.

Le *sel d'argent* $C^{11}H^7AgO^2$ est un précipité insoluble dans l'eau, obtenu en précipitant le sel ammoniacal par une solution d'argent.

Le *sel de baryte* se présente sous la forme d'aiguilles peu solubles dans l'eau, qui desséchées dans le vide ont la composition

$$(C^{11}H^7O^2)^2Ba + 4H^2O,$$

et qui à 110° deviennent anhydres.

Le *sel de calcium* forme, comme le précédent, des aiguilles peu solubles dans l'eau, qui desséchées dans le vide ont la formule

$$(C^{11}H^7O^2)^2Ca + 2H^2O,$$

et qui à 110° deviennent anhydres.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert; le *sel de plomb* est blanc. L'acide distillé avec de la baryte caustique fournit de l'acide carbonique et de la naphtaline.

Le *chlorure* $C^{11}H^7OCl$ se produit en même temps que de l'oxychlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique, lorsqu'on mélange 4 parties d'acide et 5 parties de perchlorure de phosphore. Il bout à 297°,5, et est solide à une basse température. L'eau le décompose immédiatement en régénérant l'acide ménaphtoxylique et de l'acide chlorhydrique; avec l'ammoniaque, il se produit l'amide de l'acide; avec l'aniline, l'anilide $C^{11}H^7O.C^6H^5.HAz$ qui constitue des cristaux soyeux; les cristaux qui se déposent dans l'alcool fondent à 160°.

La naphtylamine fournit, avec le chlorure, la *naphtylamide de l'acide naphtaline-carboxylique* $C^{11}H^7O.C^{10}H^7.AzH$, insoluble dans l'eau et la benzine, peu soluble dans l'alcool et fusible à 244°.

L'*éther naphtaline-carboxylique* $C^{11}H^7O.OC^2H^5$ obtenu avec le chlorure et l'alcool est un liquide bouillant à 370°.

L'*anhydride naphtaline-carboxylique* $(C^{11}H^7O)^2O$ se forme par la réaction du chlorure sur le sel de calcium à 140°. On lave avec de l'eau et de l'alcool, et on fait cristalliser dans la benzine bouillante. L'anhydride constitue des prismes fusibles à 145°; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et dans la benzine.

L'acide naphtaline-carboxylique est, suivant l'auteur, identique avec l'acide préparé par M. V. Merz (1).

(1) *Bulletin de la Société chimique,* nouv. sér., t. IX, p. 335 (1868).

Sur quelques dérivés de l'anthracène, par MM. GRAEBE et LIEBERMANN (1).

Les auteurs, se fondant sur la synthèse de l'anthracène réalisée par M. Limpricht (2), et sur ce que l'alizarine, dont l'oxydation fournit de l'acide phtalique, est un dérivé du même carbure, ont émis, comme on sait, l'hypothèse que l'anthracène est formé de trois chaînes benzine accolées l'une à l'autre. Ils ont cherché à vérifier cette hypothèse par l'étude de l'anthracène, et ont commencé par préparer ce corps en l'extrayant d'un goudron de houille anglais. Le produit obtenu fondait à 210°.

En traitant l'anthracène en dissolution dans le sulfure de carbone par le brome (2 atomes de brome pour une molécule d'anthracène), on a obtenu non l'anthracène monobromé, mais le même carbure bibromé, mélangé d'anthracène non attaqué.

Le corps $C^{14}H^8Br^2$ cristallisé dans la benzine, dans laquelle il est très-soluble, constitue de belles aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther. Il forme avec l'acide picrique une belle combinaison rouge cristallisée, et, avec l'acide sulfurique, un acide conjugué.

La potasse alcoolique l'attaque à peine. L'acide azotique le transforme en *anthraquinone* $C^{14}H^8O^2$, corps dont les propriétés se confondent avec celles de l'*oxyanthracène* de M. Anderson, fusible à 275-276.

L'anthracène a été ensuite chauffé avec de l'acide iodhydrique et avec du phosphore rouge à 150-160°. Au bout de 10 heures, la transformation était complète. Le nouveau carbure qui s'est formé fond à 106° et bout à 302-303°. Il se volatilise avec les vapeurs d'eau. Il ne forme pas avec l'acide picrique la combinaison rouge caractéristique de l'anthracène. Distillé avec les vapeurs d'eau, il forme une masse d'une fluorescence violette très-prononcée. L'analyse lui assigne la composition $C^{14}H^{12}$. Il s'est donc fixé 2H sur l'anthracène.

Cet *hydrure d'anthracène*, chauffé à 200° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, donne un *tétrahydrure* $C^{14}H^{14}$, plus soluble dans l'alcool et plus fusible. Le premier hydrure est isomérique avec le stilbène de Laurent, et en diffère par les points de fusion et d'ébullition et par la propriété de fournir par oxydation de l'anthraquinone.

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. 1, p. 186.

(2) Nous rappellerons que la synthèse de l'anthracène a été aussi réalisée, et à la même époque par M. Berthelot, par une voie plus directe, par la réaction de la benzine sur l'éthylène. (*Réd.*)

Chauffé au rouge, il dégage de l'hydrogène et régénère de l'anthracène, sans dépôt de charbon, ainsi que M. Berthelot l'a observé pour l'hydrure de naphtaline, qui régénère au rouge la naphtaline. Le tétrahydrure se décompose d'une manière analogue.

M. Berthelot est arrivé à des résultats entièrement différents. Il dit avoir obtenu, en employant 100 parties d'acide iodhydrique et en élevant la température jusqu'à 280°, les hydrocarbures saturés $C^{14}H^{30}$ et C^7H^{16}, ainsi que de petites quantités de ditolyle $C^{14}H^{14}$. Il conclut aussi, de considérations théoriques, que dans une réaction plus ménagée, il se formerait un hydrure identique avec le stilbène. M. Græbe critique également les expériences de M. Berthelot sur la réduction de l'alizarine, à laquelle on donnait alors la formule $C^{10}H^6O^8$, en tant que fournissant les mêmes produits de réduction que la naphtaline (1).

Observations sur la note précédente, par M. BERTHELOT.

La note précédente m'a paru réclamer, d'une part, une réponse directe aux critiques qu'elle renferme, et, d'autre part, des renseignements nouveaux sur ma méthode d'hydrogénation, méthode que l'auteur de cette note n'a su réaliser que dans une partie de ses applications. On trouvera plus loin ces renseignements; je vais répondre ici à M. Græbe.

1° Si je suis arrivé à des résultats différents, c'est que les conditions dans lesquelles je me suis placé sont très-différentes de celles de M. Græbe; car j'ai opéré à 280° et avec un acide saturé, tandis que M. Græbe a opéré à 200° et avec un acide dont il n'indique ni le degré ni la proportion. Aussi M. Græbe a-t-il obtenu seulement les premiers termes de la réaction, analogues aux hydrures de naphtaline, de styrolène, etc., que j'ai observés moi-même : ce résultat, loin d'être contradictoire avec les miens, pouvait être annoncé d'avance, comme une conséquence des mêmes réactions générales.

2° M. Græbe semble ne pas avoir lu les recherches dont il parle. Ainsi, il m'attribue d'avoir annoncé la production du stilbène au moyen de l'anthracène. Or, loin d'avoir fait une pareille annonce, je n'ai pas même prononcé le nom du stilbène, soit dans mon mémoire relatif à l'anthracène (Bulletin, t. VIII, p. 239), soit dans aucune des notes que j'ai publiées sur ce dernier carbure.

3° M. Græbe ne paraît pas non plus avoir lu mes travaux définitifs

(1) A la demande de M. Berthelot nous avons reproduit la note précédente en même temps que la réponse à laquelle elle devait donner lieu. (*Réd.*)

sur l'alizarine (Bulletin, t. IX, p. 296); il y aurait trouvé, en même temps que la confirmation de quelques-unes de ses propres expériences, l'indication de la formation d'un au moins, sinon de deux carbures forméniques, $C^{16}H^{18}$ et $C^{12}H^{14}$, termes communs à l'hydrogénation de l'alizarine et de la naphtaline, et dont la production explique mes premières interprétations. En effet, ces carbures, aussi bien que l'acide phtalique et la benzine, autres dérivés communs à l'alizarine et à la naphtaline, sont également compatibles avec la constitution de la naphtaline ou diacétylophénylène,

$$C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2]),$$

et avec celle de l'anthracène ou acétylodiphénylène,

$$C^{12}H^4(C^4H^2[C^{12}H^4]).$$

Si l'on sépare de la naphtaline, par oxydation ou par hydrogénation, l'un des résidus d'acétylène C^4H^2 qu'elle renferme, on obtient précisément le même résultat qu'en séparant de l'anthracène (ou de l'alizarine) l'un des résidus de phénylène, $C^{12}H^4$. C'est ainsi que l'acide phtalique, $C^{16}H^6O^8$, prend naissance; ainsi encore l'hydrure $C^{16}H^{18}$.

Si l'on sépare en outre le résidu C^4H^2 qui subsiste (ou les produits de sa transformation), il restera soit la benzine $C^{12}H^6$, soit l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$, qui en dérive.

Ce sont là des faits qui s'accordent parfaitement avec la formation de la naphtaline et de l'anthracène, par voie de synthèse pyrogénée directe et progressive, la naphtaline dérivant d'une molécule de benzine, associée successivement avec deux molécules d'acétylène, tandis que l'anthracène dérive d'une molécule de benzine associée d'abord avec une molécule d'acétylène, puis avec une seconde molécule de benzine. Il existe donc entre l'anthracène et la naphtaline une étroite parenté et des dérivés communs, quelle que puisse être d'ailleurs la formule véritable de l'alizarine.

Sur la désulfuration des combinaisons sulfurées, par MM. V. MERZ et W. WEITH (1).

M. Hofmann a fait voir que la sulfocarbanilide échange du soufre contre de l'oxygène lorsqu'on la traite par de l'oxyde de mercure. On peut également remplacer le soufre par des haloïdes, par exemple par l'action du chlorure de plomb. Enfin on peut lui enlever le soufre par un métal, par exemple, le cuivre; on devait s'attendre à ce que deux

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 513.

restes se souderaient l'un à l'autre par l'intermédiaire du carbone, mais l'expérience montre que la molécule se triple et qu'il en résulte un composé basique, la *tricarbhexanilide*,

$$C^3\left(Az<^{C^6H^5}_{H}\right)^6.$$

On dissout celle-ci par l'acide chlorhydrique qui laisse le sulfure de cuivre, on la précipite par la soude et on la fait cristalliser dans de l'alcool aqueux. Elle constitue des aiguilles blanches miroitantes, fusibles à 135°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Elle paraît être diacide.

Le *dichlorure* $C^3\left(Az<^{C^6H^5}_{H}\right)^6,2HCl + 2H^2O$ est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, cristallisable en écailles; sa réaction est un peu alcaline. Il perd son eau à 100°; il donne un chloroplatinate en lamelles brillantes, d'un jaune orange :

$$C^3\left(Az<^{C^6H^5}_{H}\right)^6,2HCl.PtCl^4.$$

Diacétate $C^3\left(Az<^{C^6H^5}_{H}\right)^6,2C^2H^4O^2$. Il forme de petits prismes brillants, perdant tout l'acide à 130°. Le sulfate et le nitrate cristallisent également bien.

Le cuivre décompose encore d'autres composés sulfurés : le sulfure de carbone lui-même est attaqué lentement à 200°, rapidement à 250°; ce qui est remarquable, c'est qu'à 250° le sulfure de carbone réagit à peine sur le chlorure de cuivre et pas du tout sur l'iodure de cuivre, même à 300°.

De l'action de l'iodure d'éthyle sur les composés renfermant du glycocolle et de l'acide diglycolamidique, et sur un nouveau mode de formation du diéthylglycocolle et de l'acide éthylglycolamidique, par M. W. HEINTZ (1).

Une solution aqueuse de glycocolle argentique, soumise à l'ébullition, régénère en partie du glycocolle et de l'argent métallique; une partie se transforme en acide formique et en ammoniaque. Le glycocolle argentique est peu soluble dans l'eau chaude et moins soluble encore dans l'eau froide.

Lorsqu'on fait réagir à 100° en vase clos équivalents égaux de gly-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 214. [Nouv. sér., t. LXIX.] Février 1868.

cocolle argentique et d'iodure d'éthyle avec de l'éther absolu, et qu'après quelque temps on continue la réaction après addition, il se produit plusieurs composés que l'auteur a isolés avec soin par des procédés que le lecteur trouvera décrits dans son Mémoire. Ces combinaisons sont les éthers glycocollique et diéthylglycocollique; peut-être se forme-t-il aussi de l'éther éthylglycocollique; il se produit en outre du diéthylglycocolle (1), du glycocolle, de l'iodure d'argent et un peu d'argent métallique.

M. de Schilling (2) avait dit que l'iodure d'éthyle en présence de l'alcool transformait le glycocolle en éther glycocollique. Les expériences de l'auteur ne confirment pas ces observations; en remplaçant dans cette réaction l'alcool par l'éther absolu, il n'a point vu d'éther glycocollique se former.

Lorsqu'on remplace le glycocolle argentique par le glycocolle plombique dans la réaction décrite ci-dessus, il se produit encore du glycocolle, du diéthylglycocolle, et sans doute de l'éthylglycocolle.

Le diglycolamidate d'argent et l'iodure d'éthyle, en présence d'éther absolu, réagissent à 100°, et il se produit de l'éther éthyldiglycolamidique :

$$Az\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\C^2H^5\end{matrix}\right.;$$

c'est un liquide qui distille dans un courant d'air entre 200 et 220°.

L'auteur résume les faits qu'il a observés de la manière suivante :

Lorsque le glycocolle ou ses combinaisons métalliques sont exposés à une certaine température à l'action de l'iodure d'éthyle, non seulement le métal, mais aussi l'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par l'éthyle; pour le cas où l'iodure d'éthyle réagit sur le glycocolle, il se forme de l'iodhydrate de glycocolle et de l'iodhydrate d'éther diéthylglycocollique; ce mélange, décomposé par l'oxyde d'argent, donne du glycocolle et de l'éther diéthylglycocollique. Ce dernier a une réaction alcaline; chauffé au bain-marie, cet éther se transforme en diéthylglycocolle qui ne présente plus de réaction alcaline.

Les décompositions s'effectuent péniblement, même en présence

(1) A cette occasion l'auteur a constaté que le composé cuivrique avait la constitution suivante :

$$C^{12}H^{24}CuAz^2O^4 + 4H^2O.$$

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 140 (1864).

d'un excès d'alcool et d'iodure d'éthyle, parce qu'une molécule de glycocolle libre détermine la production de trois molécules d'acide iodhydrique, qu'une molécule en produit deux et que cet acide iodhydrique, en s'unissant au glycocolle, empêche son éthylisation ultérieure.

L'acide diglycolamidique se comporte d'une manière analogue.

Sur l'acide pyrotritarique, nouvel acide obtenu par la distillation sèche de l'acide tartrique, par MM. J. WISLICENUS et V. STADNICKI (1).

Dans une distillation d'acide tartrique effectuée dans la fabrique de MM. Henner et Cᵉ, à Wyl, la portion passant de 150 à 170° fut très-peu abondante, mais on recueillit une portion, de 170 à 210°, plus considérable que la première. C'était un liquide huileux, brun clair, rempli d'aiguilles cristallines. L'opération avait été effectuée dans une cornue en fer, chauffée au feu de bois. Ce liquide renfermait en outre de l'acide pyruvique et de l'anhydride pyrotartrique, de l'acide pyrotritarique. Ce dernier se produit dans toute distillation d'acide tartrique, principalement lorsque l'opération est effectuée assez rapidement; il s'en forme moins lorsque la distillation est lente ou que la cornue est chauffée trop vite; dans ces derniers cas aussi les deux autres acides pyrogénés ne prennent naissance qu'en très-faible quantité, et on voit apparaître de l'eau, de l'acide carbonique et des huiles empyreumatiques insolubles dans l'eau.

Dans le cas le plus favorable on n'obtient que 1/2 partie d'acide pyrotritarique pour 1,000 parties d'acide tartrique employées.

Pour obtenir ce nouvel acide, il faut soumettre à des distillations fractionnées répétées le produit qui passe de 120 à 180°; on obtient de l'acide pyruvique assez pur passant de 160 à 170°, et des fractions de moins en moins grandes passant de 180 à 210°, qui par le refroidissement laissent déposer des aiguilles cristallines. L'eau froide ne dissout pas complétement ces produits, mais à chaud la dissolution a lieu et l'anhydride pyrotartrique se transforme en hydrate.

On filtre à chaud; par le refroidissement le liquide laisse déposer des aiguilles jaunes très-fines d'acide pyrotritarique; elles deviennent incolores lorsqu'on les soumet à de nouvelles cristallisations et qu'on les traite par du charbon animal. Ces aiguilles ont l'éclat vitreux, exigent

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 306. [Nouv. sér., t. LXX.] Juin 1868.

400 parties d'eau bouillante pour se dissoudre, sont moins solubles encore dans l'eau froide; l'alcool et l'éther les dissolvent facilement.

Au moyen du dernier de ces dissolvants, on peut obtenir l'acide sous forme de prismes courts mais gros. Toutes ces dissolutions présentent la réaction acide. Le point de fusion est situé à 134°,5. Ses vapeurs font tousser; au-dessous du point de fusion déjà l'acide se sublime en fines aiguilles, et par l'ébullition de sa solution il se volatilise avec la vapeur d'eau. Sa composition est exprimée par la formule suivante : $C^7H^8O^3$. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau, ceux des terres alcalines semblent aussi être facilement solubles; les sels de plomb et d'argent sont insolubles dans l'eau, mais y deviennent cristallins à la longue. Le sel d'argent $C^7H^7AgO^3$ noircit facilement à la lumière et brûle en faisant explosion. L'acide pyrotritarique est monobasique et ne fournit pas de sels acides.

La formation de cet acide est expliquée par l'équation suivante :

$$3C^4H^6O^6 = C^7H^8O^3 + 5CO^2 + 5H^2O.$$

Le chlorure d'acétyle n'agit pas sur l'acide pyrotritarique; même à 140° il n'y a pas de décomposition.

Le perchlorure de phosphore agit vivement à chaud; pour achever la réaction on chauffe au bain-marie pendant quelques heures; le mélange traité ensuite par l'eau produit une vive réaction, et des cristaux d'acide pyrotritarique sont régénérés.

L'action du chlorure d'acétyle ainsi que celle du perchlorure de phosphore indiquent qu'on a affaire à un acide acétonique (ketonsaüre); avec le second de ces corps, il se produit sans doute un chlorure que l'eau décompose. Les auteurs, ne disposant que de très-peu de matière, n'ont pu isoler ce chlorure. Les équations suivantes rendent compte des phénomènes :

$$\left\{\begin{matrix} C^5H^7 \\ CO \\ CO,OH \end{matrix}\right. + PCl^5 = \left\{\begin{matrix} C^5H^7 \\ CO \\ CO,Cl \end{matrix}\right. + POCl^3 + HCl,$$

$$\text{et } \left\{\begin{matrix} C^5H^7 \\ CO \\ CO,Cl \end{matrix}\right. + H^2O = \left\{\begin{matrix} C^5H^7 \\ CO \\ CO,OH \end{matrix}\right. + HCl.$$

La composition de l'acide pyrotritarique peut être exprimée d'une manière plus générale encore par :

$$\left\{\begin{matrix} C^{5-x}H^{7-y} \\ CO \\ C^xH^y \\ CO,OH. \end{matrix}\right.$$

Traité par l'amalgame de sodium, l'acide pyrotritarique ne fixe point d'hydrogène.

En vue de préparer l'acide pyrotritarique les auteurs ont fait les essais infructueux suivants :

Le pyruvate de baryte $C^9H^{10}Ba^2O^{10}$ de Finckh (1), chauffé de 150 à 225° et même au delà, ne donne pas d'acide pyrotritarique.

La distillation sèche de l'acide pyruvique sirupeux ne donne pas de meilleurs résultats.

Des vapeurs d'acide pyruvique passant à travers des tubes chauffés de 250 à 300°, ou un mélange de vapeurs de cet acide et d'anhydride pyrotartrique soumis à la même action, ou ces corps eux-mêmes chauffés en tube scellé à 250°, ne conduisent pas au but proposé.

Sur la transformation de l'acide gallique en acide ellagique, par M. J. LŒWE (2).

Dans la transformation de l'acide gallique en acide tannique au moyen de l'azotate d'argent (3), il se produit en même temps un peu d'acide ellagique ; il s'en forme peu, parce que cet acide lui-même est décomposé par l'oxygène des oxydes facilement réductibles; en effet, lorsqu'on fait bouillir de l'acide ellagique pur avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, il se dégage un gaz et l'oxyde d'argent est réduit; si on évapore au bain-marie et qu'on extraie par de l'alcool à 90°, on a une solution jaunâtre qui, par l'évaporation, fournit un résidu amorphe jaune clair, gommeux, précipitant la gélatine et les alcaloïdes.

L'oxydation de l'acide gallique par l'acide arsénique donne des résultats plus satisfaisants. On fait chauffer pendant plusieurs heures une solution aqueuse pas trop concentrée d'acides gallique et arsénique dans les proportions de 2 équivalents du premier pour 1 du second à l'état anhydre; la liqueur se remplit de paillettes grises qui sont de l'acide ellagique. Dans l'expérience faite par l'auteur, 1/30 de la quantité d'acide gallique a été transformée en acide ellagique.

Le résultat est meilleur lorsqu'on évapore à siccité au bain-marie la solution du mélange et qu'on chauffe pendant plusieurs heures à 120°, au bain d'air, le résidu solide finement pulvérisé. La masse épuisée par l'alcool à 90° constitue de l'acide ellagique. La solution alcoolique renferme une matière jaune amorphe précipitant la gélatine

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 240 (1862).

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 464 (1868).

(3) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 388 (1868).

et les alcaloïdes, qui ressemble beaucoup à celle qu'on obtient par l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide gallique.

Dans deux essais, l'auteur a extrait de cette solution alcoolique des cristaux granuleux blancs qui, vus au microscope, apparaissaient comme de fines aiguilles groupées concentriquement. Ce composé est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude; sa solution aqueuse présente les réactions suivantes: l'émétique précipite peu d'abord, ensuite davantage; l'acétate de cuivre donne une solution brun-rouge, ensuite un précipité; l'acétate de fer une réaction bleue; le perchlorure de fer neutre une solution verdâtre; la solution de gélatine, les alcaloïdes et le sublimé ne donnent pas de précipité.

L'azotate d'argent ne donne pas d'abord de précipité, même lorsqu'on triture; plus tard, il y a réduction; l'azotate de mercure détermine un précipité jaune d'œuf qui, au bout de quelque temps, abandonne du mercure métallique gris; l'acétate de plomb donne un précipité jaunâtre, l'acétate de zinc un précipité blanc, l'acétate de baryte point de réaction.

L'éther dissout presque en entier cette combinaison; l'acide sulfurique concentré fournit une solution incolore; il se sépare au bout de peu de temps une substance blanche gélatineuse, parsemée de cristaux microscopiques. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle fournit de fines paillettes d'acide ellagique. La potasse caustique forme une solution incolore devenant bientôt jaune-brun foncé; il se dépose des cristaux brillants jaunes.

Les cristaux primitifs renferment beaucoup d'eau de constitution, de manière qu'à 100° ils fondent dans leur eau de cristallisation. Les cristaux desséchés à 100° fondent entre 127 et 130°; il se produit une masse amorphe d'un blanc jaunâtre; si on effectue la fusion entre deux verres de montre, on obtient un sublimé composé de fines aiguilles présentant la forme cristalline originaire. La matière desséchée à 100° se dissout facilement dans l'eau froide. Desséchée à 120°, elle présente la composition suivante:

$$C^{14}H^8O^{10}.$$

L'acide ellagique étant

$$C^{28}H^6O^{16}$$

et l'acide gallique

$$C^{28}H^{12}O^{20} \text{ ou } C^{28}H^8O^{16},4HO,$$

on voit que dans ce dernier 2H sont oxydés et 4HO éliminés lorsque la transformation a lieu.

Sur une matière phosphorescente du bois de Cuba, par M. GOPPELSROEDER (1).

L'auteur a déjà fait connaître la phosphorescence de l'extrait du bois de Cuba (2); il approfondit le sujet dans le mémoire actuel et résume ainsi ses observations :

Les extraits alcooliques ou éthérés de bois de Cuba qui ne renferment point d'alumine ne sont pas phosphorescents; mais additionnés d'un acide et d'un sel d'alumine soluble, ils présentent une magnifique fluorescence verte.

Les solutions des deux principaux constituants du bois de Cuba, le morin et la maclurine, ne sont pas phosphorescents par eux-mêmes; mais si on ajoute à la solution de morin un peu de sel d'alumine, il se produit une magnifique fluorescence verte intense. La solution de maclurine pure ne présente pas ce phénomène; si elle renferme des traces de morin, elle devient phosphorescente après addition de sel d'alumine.

La méthode la plus sensible pour faire reconnaître le morin dans des liquides très-étendus consiste à observer le cône lumineux projeté au moyen d'un verre convergent sur la dissolution additionnée d'un peu de sel d'alumine. 1/6000 de milligramme de morin, dissous dans un centimètre cube d'alcool faible, peut être reconnu à la coloration verte du cône lumineux. Réciproquement, un procédé simple pour reconnaître la présence de traces d'alumine, est celui qui consiste à ajouter au liquide un peu de solution de morin, et de voir s'il y a phosphorescence. 1/600 de milligramme d'alumine à l'état de sel dissous dans un centimètre cube d'eau peut être reconnu de cette manière à la fluorescence verte.

La fluorescence verte produite par le mélange de solutions de différents sels métalliques et de solution de morin est faible. Il est possible qu'elle soit due à la présence de traces d'alumine. Des solutions, même légèrement acides, peuvent dissoudre un peu d'alumine dans les vases qui les renferment; certaines solutions de sels métalliques ajoutées en plus ou moins forte dose diminuent ou détruisent complétement la phosphorescence du morin provoquée par un sel d'alumine. Par contre, les sels de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, de glucine, de potasse, de soude et d'ammoniaque, ainsi que

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 10 (1868), n° 9.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 74 (1868).

certains acides minéraux et des substances organiques telles que la maclurine, n'empêchent pas la phosphorescence, mais la retardent.

Des oxydants, tels que l'azotate d'argent, transforment le morin en un corps donnant une phosphorescence jaune; ce corps se produit rapidement lorsqu'on agite à froid la solution de morin avec la solution d'argent; il se précipite en même temps de l'argent métallique.

La potasse et la soude caustiques transforment également le morin en une substance jouissant de la phosphorescence jaune.

Sur le principe odorant de l'alcool de garance (1).

L'odeur désagréable de l'alcool de garance a été attribuée soit à la présence en quantités notables d'alcools homologues amyliques et autres, soit à un camphre particulier, isomère du camphre de Bornéo $C^{10}H^{18}O$, d'après les recherches de M. Jeanjean.

Il paraîtrait cependant que cette odeur est également due à de l'éther acétique et surtout à de l'aldéhyde.

En distillant l'alcool de garance avec précaution à 60-70°, tant que le produit condensé brunit sous l'influence d'un alcali caustique, et favorisant le dégagement des vapeurs volatiles par un courant d'air et d'acide carbonique, on obtient une liqueur alcoolique renfermant presque tout l'éther acétique et l'aldéhyde.

Il faut avoir soin d'employer un appareil réfrigérant énergique.

La liqueur condensée est étendue de deux fois son volume d'eau et l'on y ajoute ensuite de l'hydrate de baryte en poudre fine, en agitant vivement, jusqu'à ce que le liquide acquière une réaction alcaline.

On décompose ainsi l'éther acétique en acétate de baryte et alcool; l'excès de baryte est enlevé par un courant d'acide carbonique.

La liqueur étant maintenant distillée au bain-marie, l'aldéhyde se dégage et peut être purifié par sa combinaison avec l'ammoniaque. On en obtient des quantités notables.

L'amalgame de sodium constitue le meilleur agent de purification de l'alcool de garance; en effet l'aldéhyde en s'hydrogénant passe à l'état d'alcool, et en même temps l'éther acétique est décomposé en alcool et acétate de soude. La distillation fournit ensuite un alcool déjà passablement purifié. E. K.

(1) *Chemical News*, 1868, n° 447. Juin, p. 307.

Sur la composition du persulfure d'hydrogène et sur une combinaison de strychnine et de persulfure d'hydrogène, par M. A. W. HOFMANN (1).

La composition du persulfure d'hydrogène n'a pas encore été définitivement établie. A cause de ses analogies avec l'eau oxygénée on l'envisage comme renfermant H^2S^2, quoique les analyses de Thenard indiquent une proportion de soufre plus grande que celle qu'exige cette formule. La combinaison suivante permet d'admettre que ce persulfure renferme H^2S^3.

Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique de sulfure d'ammonium chargé de soufre à une solution alcoolique de strychnine, il se produit bientôt de petits cristaux brillants, et après 12 heures les parois du vase sont tapissées de longues aiguilles d'un rouge orange, qu'il suffit de laver à l'alcool froid pour les purifier. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone; ils renferment :

$$C^{21}H^{22}Az^2O^2,H^2S^3.$$

Arrosés d'acide sulfurique concentré, ils se décolorent, et si l'on ajoute de l'eau il se sépare des gouttelettes huileuses de persulfure d'hydrogène. La quinine, la cinchonine, la brucine ne donnent pas, dans les mêmes circonstances, de combinaisons analogues.

Sur la conchinine, par M. O. HESSE (2).

L'auteur nomme ainsi l'alcaloïde des quinquinas, isomérique de la quinine, qui donne comme elle une coloration verte avec le chlore et l'ammoniaque, mais qui se rapproche, par ses autres caractères, de la cinchonine; c'est le même alcaloïde qu'on a nommé pitayine, quinidine, β-quinidine, β-quinine, quinoïdine cristallisée et cinchotine.

La conchinine est dextrogyre comme la cinchonine; elle forme avec l'acide tartrique droit un sel neutre soluble qui n'est pas précipité par une solution étendue de sel de Seignette, tandis que les bases lévogyres donnent un sel neutre peu soluble dans l'eau et insoluble dans une solution de sel de Seignette.

La conchinine existe surtout dans le quinquina pitaya, qui en renferme jusqu'à 1,6 p. $^0/_0$. Elle accompagne en grande quantité la quinoïdine, d'où on l'extrait facilement en l'agitant avec huit fois son

(1) *Deutsche Chemische Gesellsch. Berlin*, 1861, p. 81.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 357. Juin 1868.

poids d'éther, décantant, distillant l'éther et dissolvant le résidu dans de l'acide sulfurique étendu. Après avoir neutralisé exactement par l'ammoniaque à chaud, on ajoute à la solution du sel de Seignette jusqu'à cessation du précipité cristallin; on sépare ce précipité, qu'on lave avec une solution étendue de sel de Seignette; on décolore la liqueur filtrée par du noir animal, puis on ajoute à la liqueur chaude une solution d'iodure de potassium: par le refroidissement, la liqueur devient laiteuse et laisse déposer une poudre cristalline qui est de l'iodhydrate de conchinine. Cette précipitation doit être faite avec une solution *étendue* d'iodure de potassium, sans quoi il se dépose une masse résineuse. On traite le précipité par de l'ammoniaque pour mettre en liberté la base, que l'on combine ensuite à l'acide acétique; on reprécipite par l'ammoniaque et on fait cristalliser dans l'alcool.

La conchinine se dépose de sa solution alcoolique bouillante en gros prismes carrés brillants, efflorescents à l'air sec. Elle forme facilement avec l'alcool des solutions sursaturées qui se prennent par l'agitation en un magma de fines aiguilles, qui se forment aussi lorsqu'on étend d'eau la solution alcoolique. La conchinine peut aussi cristalliser dans l'eau.

Une partie de conchinine se dissout à 15° dans 2000 parties d'eau, à 10° dans 35 parties d'éther, et à 20° dans 22 parties d'éther et dans 26 parties d'alcool à 80 centièmes. Sa solubilité dans l'éther la place entre la quinine et la quinidine. Elle se dissout aussi en petite quantité dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Elle fond à 168° et se concrète en masse cristalline; chauffée plus fort, elle se décompose sans donner de sublimé comme la pitayine de M. Peretti.

Le chlore et l'ammoniaque colorent sa solution alcoolique en vert foncé; ses solutions aqueuses acides sont fluorescentes. Chauffée à 100° avec de l'acide sulfurique étendu, elle se modifie, devient amorphe et donne avec IH un sel soluble, incristallisable. Séchée à 120°, la conchinine renferme $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$; elle paraît former plusieurs hydrates. Précipitée d'une solution aqueuse très-étendue de chlorhydrate, elle est d'abord amorphe, mais se transforme peu à peu en petits cristaux très-efflorescents, fusibles au-dessous de 100°. Les cristaux déposés de l'alcool fondent à 120° et perdent leur eau à cette température; ils renferment 5HO et perdent un HO à l'air libre.

Chlorhydrate neutre de conchinine $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},HCl + 2HO$; longs prismes soyeux, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, très-peu dans l'éther. A 10°, 1 partie de ce sel exige 62,5 parties d'eau pour se

dissoudre. Sa solution, additionnée de HCl, donne avec le chlorure de platine un précipité jaune pâle presque insoluble dans l'eau, qui renferme :

$$C^{40}H^{24}Az^2O^4,2HCl,2PtCl^2 + 2HO.$$

Iodhydrate neutre $C^{40}H^{24}Az^2O^4,HI$. Lamelles cristallines formées de petits prismes; si l'on opère la précipitation sur une solution concentrée d'un sel de conchinine, l'iodhydrate forme une poudre cristalline formée de prismes courts. Ce sel est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, et surtout dans l'eau froide. 1 partie exige 1270 parties d'eau à 10° pour se dissoudre. Ce sel est anhydre.

Iodhydrate acide $C^{40}H^{24}Az^2O^4,2HI + 6HO$. L'auteur a toujours obtenu ce sel en beaux prismes d'un jaune d'or, en ajoutant de l'iodure de potassium à la solution du bisulfate. Il est assez soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante; il ne fond point à 120°, mais brunit; à l'air humide, il reprend sa couleur.

Azotate $C^{40}H^{24}Az^2O^4,HAzO^6$. Prismes courts, anhydres, solubles dans 85 parties d'eau à 15°.

Sulfate neutre $2C^{40}H^{24}Az^2O^4,H^2S^2O^8 + 4HO$. Prismes déliés blancs, non efflorescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool, très-peu solubles dans l'éther. Il exige 108 parties d'eau à 10° pour se dissoudre. Le sulfate de quinidine est un peu plus soluble.

On trouve ce sel dans le commerce sous le nom de sulfate de β-quinine; son prix étant inférieur à celui de la quinine, il sert quelquefois à falsifier celle-ci.

Sulfate acide $C^{40}H^{24}Az^2O^4,H^2S^2O^8 + 8HO$. Longs prismes incolores, solubles dans 8,7 parties d'eau à 10°.

Hyposulfite $2C^{40}H^{24}Az^2O^4,H^2S^4O^6 + 4HO$; s'obtient par double décomposition et forme de petits prismes brillants, solubles dans 415 parties d'eau à 10°.

Phosphate acide $C^{40}H^{24}Az^2O^4,H^3PO^8$. Prismes quadrangulaires, anhydres, solubles dans 131 parties d'eau à 10°, peu solubles dans l'alcool.

Tartratre neutre $2C^{40}H^{24}Az^2O^4,C^8H^6O^{12} + 2HO$. Prismes soyeux, solubles dans 38,8 parties d'eau à 15°.

Bitartrate $C^{40}H^{24}Az^2O^4,C^8H^6O^{12} + 6HO$. Petits prismes nacrés, fusibles vers 100° en une masse jaune, solubles dans 400 parties d'eau à 10°.

Tartrate de conchinine et d'antimoine. S'obtient par l'ébullition de conchinine avec une solution d'émétique, d'après M. Stenhouse. On l'obtient plus facilement par le mélange de solutions chaudes d'émétique et d'un sel neutre de conchinine; il se sépare par le refroidis-

sement en longues aiguilles soyeuses, solubles dans 540 parties d'eau à 20°. Il renferme 8HO, qu'il perd à 100°.

Succinate $2C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},C^{8}H^{6}O^{8} + 4HO$. Prismes blancs très-déliés, fusibles au-dessous de 100° en perdant leur eau, insolubles dans l'éther, très-solubles dans l'alcool; il exige 41,5 parties d'eau à 10° pour se dissoudre.

L'*acétate* paraît être incristallisable.

Le *ferrocyanhydrate* s'obtient en beaux prismes d'un jaune d'or lorsqu'on emploie des solutions étendues et chaudes; avec des solutions concentrées on n'obtient qu'un précipité jaune.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Recherches sur les matières colorantes de la bile, par M. Richard MALY (1).

Les matières colorantes qu'a étudiées l'auteur provenaient de calculs biliaires; quelques-uns de ces calculs étaient presque entièrement formés de cholépyrrhine ou de sa combinaison calcaire. Ces calculs, épuisés à l'alcool, puis à l'éther, sont mis en digestion avec de l'acide acétique et traités ensuite par le chloroforme, soit au bain-marie pendant quelques heures, soit à froid pendant plusieurs jours. On admet que la cholépyrrhine est généralement contenue dans les calculs en combinaison avec la chaux; cela n'est pas toujours le cas, elle y existe quelquefois à l'état de liberté.

La *cholépyrrhine* (biliphéine, bilirubine), purifiée par des lavages à l'alcool et à l'éther, est rouge-orange; sa composition, d'après les analyses de l'auteur, répond à la formule $\mathrm{-\!\!\!C}^{16}H^{18}Az^{2}\mathrm{-\!\!\!O}^{3}$; la moyenne des analyses de M. Staedeler conduit au même résultat. La benzine et le pétrole n'en dissolvent que fort peu ; l'alcool amylique, la glycérine, les huiles grasses, un peu plus. L'ammoniaque et les alcalis la dissolvent avec une coloration brun-rouge; ces derniers n'en dégagent pas d'ammoniaque, contrairement à ce qu'avait d'abord cru remarquer l'auteur. L'acide sulfurique dissout la cholépyrrhine avec une coloration brune qui devient peu à peu verdâtre; si l'on étend d'eau la so-

(1) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LVII. Février 1868. — *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 28 (1868), n° 9.

lution brune, il s'en sépare des flocons bruns qui ne sont plus de la cholépyrrhine; la solution alcoolique de cette substance est brun-vert par réflexion et rouge grenat par transmission; l'ammoniaque et les alcalis n'altèrent pas la couleur de cette solution.

Chauffée avec de la chaux sodée, la cholépyrrhine fournit des matières goudronneuses ayant l'odeur de l'aniline. Le chlore détruit rapidement la cholépyrrhine; le brome et l'iode exercent une action remarquable dont il sera question plus loin.

Biliverdine. L'auteur admet qu'il n'existe qu'une seule matière colorante verte de la bile, et il pense que la biliprasine de M. Staedeler n'est pas une matière spéciale. Celle qu'a étudiée l'auteur était toujours obtenue à l'aide de la cholépyrrhine cristallisée; celle-ci en effet se transforme en biliverdine sous l'influence des acides, des alcalis, du brome et de l'iode. Une solution de cholépyrrhine dans le chloroforme, chauffée au bain-marie, dans des tubes scellés, avec de l'acide acétique, devient rapidement verte; l'acide chlorhydrique opère la même transformation, mais moins bien; il n'en est pas de même de l'acide sulfureux; cela tient à ce que l'oxygène de l'air est nécessaire pour opérer la métamorphose; pour cela la quantité d'air existant dans les tubes est suffisante, mais ne peut agir en présence de l'acide sulfureux. Si l'on opère avec la soude, l'influence de l'air peut être mise plus facilement en évidence : si l'on introduit sous une cloche pleine de mercure une solution alcaline de cholépyrrhine, celle-ci est encore inaltérée au bout d'un mois, tandis que la même solution verdit déjà après quelques jours lorsqu'on l'abandonne dans un vase mal fermé.

La transformation de la cholépyrrhine en biliverdine sous l'influence du brome est très-remarquable. Ainsi, si on expose la cholépyrrhine aux vapeurs de brome, dans de l'air humide, elle change de couleur et devient insoluble dans le chloroforme et soluble dans l'alcool avec une coloration verte. La transformation est plus nette lorsqu'on ajoute une solution alcoolique de brome à de la cholépyrrhine dissoute dans le chloroforme : la biliverdine formée reste dissoute dans le mélange de chloroforme et d'alcool. Dans ce cas, c'est l'oxygène de l'eau mis en liberté par le brome qui oxyde la cholépyrrhine.

La même oxydation peut être produite par le bioxyde de plomb : pour cela on ajoute l'oxyde puce à une solution alcaline de cholépyrrhine, jusqu'à ce que les acides produisent dans la solution un précipité vert; on sature ensuite par de l'acide acétique qui provoque la précipitation de biliverdine plombique, on décompose enfin cette

combinaison par de l'alcool acidulé d'acide sulfurique et on précipite la solution alcoolique par de l'eau.

La biliverdine pure est un corps vert presque noir; elle ne perd plus de poids à 100°, mais est très-hygroscopique; sa solution dans l'alcool pur est d'un vert pâle, mais cette coloration devient d'un vert vif par l'addition d'une goutte d'acide. Sa solution alcoolique donne avec l'ammoniaque et le chlorure de calcium un précipité brun insoluble dans l'eau; l'azotate d'argent donne un précipité floconneux brun, soluble dans l'ammoniaque.

L'acide sulfurique la dissout avec une coloration verte et l'eau la reprécipite inaltérée; les alcalis la dissolvent. Insoluble dans l'éther et dans le chloroforme, elle se dissout dans ce dernier additionné d'un peu d'alcool; elle est insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone, très-peu soluble dans l'alcool amylique et dans l'iodure d'éthyle.

La biliverdine diffère de la cholépyrrhine par un atome d'oxygène en plus : sa composition est exprimée par la formule $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^{2}\text{O}^{4}$; M. Staedeler admet qu'il y a aussi fixation d'eau, mais les analyses de l'auteur ne permettent pas d'admettre ce fait.

Spectre d'absorption des matières colorantes de la bile. La solution de cholépyrrhine dans le chloroforme ou dans l'ammoniaque absorbe tous les rayons bleus et violets; si la solution est assez étendue pour paraître presque incolore, elle absorbe encore une partie des rayons violets. La solution alcoolique concentrée de biliverdine ne laisse passer que les rayons verts; le rouge extrême seul est absorbé si la solution est très-étendue.

Produits d'oxydation supérieure de la cholépyrrhine. L'auteur admet que les produits colorés qui se forment successivement par l'action de l'acide azotique sur la cholépyrrhine, sont le résultat d'oxydations successives. Il a obtenu à l'état impur un précipité couleur de rouille, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, qui se forme par l'action de l'acide azoteux. Ce produit renferme 30,39 p. $^0/_0$ d'oxygène et 55,23 de carbone (la biliverdine ne renferme que O = 21,19 et C = 63,58).

Recherches sur les matières colorantes de la bile, par M. THUDICHUM (1).

I. BILIRUBINE OU CHOLÉPHÉINE. *Préparation.* Pour obtenir la bilirubine en quantités notables, l'auteur se sert des calculs biliaires des bœufs. On pulvérise ces calculs, on les passe par une toile de batiste, on ar-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 193 (1868), n° 12.

rose d'eau chaude la poussière ainsi obtenue de manière à l'humecter complétement, puis on y verse beaucoup d'eau bouillante. Après un contact de quelques jours avec l'eau, on décante celle-ci, on lave la poudre avec de nouvelle eau, puis on la fait digérer au bain-marie et bouillir avec de l'alcool fort, qui enlève un acide et un sel de chaux, un peu d'acides gras et quelquefois très-peu de cholestérine; après avoir épuisé la poudre par l'alcool on la fait digérer avec HCl froid, puis on la traite une seconde fois par l'alcool, qui extrait alors une matière colorante brune, puis par l'éther. Enfin on épuise la poudre par du chloroforme bouillant. La solution chloroformique rouge est soumise à la distillation; quand la majeure partie du chloroforme a passé, on filtre, et le résidu, coloré par ci par là en vert, est recueilli sur un filtre et lavé au chloroforme froid jusqu'à ce que le résidu ne soit plus du tout vert et que la liqueur ne soit plus colorée qu'en jaune rougeâtre; on distille ces eaux de lavage, on étend d'alcool qui donne un précipité rouge très-divisé de bilirubine, qu'on filtre et qu'on lave à l'alcool; les eaux-mères alcooliques fournissent facilement des cristaux. La matière colorante ainsi obtenue est d'un beau rouge; on peut la purifier en la redissolvant dans du chloroforme et la précipitant de nouveau par l'alcool.

La poudre, épuisée par le chloroforme, fournit encore de la matière colorante si on la traite par de la potasse alcoolique; en saturant la potasse par de l'acide chlorhydrique la matière colorante se précipite; on la recueille et on l'agite avec du chloroforme qui la dissout et la laisse déposer, après concentration, lorsqu'on ajoute de l'alcool.

Propriétés. Les cristaux de bilirubine, tels qu'ils se déposent par l'addition d'alcool à sa solution chloroformique, sont rouge-brun, avec des reflets pourpre et bleu d'acier; vus au microscope, ils sont à peu près opaques; leur forme dérive du système rhomboïdal. Récemment préparée, elle est rouge, mais elle brunit peu à peu à la lumière et à l'humidité.

La bilirubine est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu bouillant, peu soluble dans l'éther, un peu plus dans la benzine et le sulfure de carbone; son meilleur dissolvant est le chloroforme (1 partie se dissout dans 586 parties de chloroforme); sa solution est d'un beau rouge-brun; cette coloration passe au noir sous l'influence de la lumière. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans cette solution et qu'on distille ensuite, il reste un mélange de deux corps d'un beau vert, solubles dans l'alcool, et dont un seul est soluble dans l'éther.

L'auteur assigne à la bilirubine ou choléphéine la formule

$$C^9H^9AzO^2;$$

cette formule s'appuie sur des analyses directes et sur l'étude de com binaisons que forme la bilirubine avec les bases.

Bilirubine-ammonium. La bilirubine, traitée par une solution concentrée d'ammoniaque, donne une masse volumineuse brune qui abandonne de nouveau toute son ammoniaque par une dessiccation à 100°.

De l'ammoniaque faible dissout la biliburine et l'abandonne de nouveau par l'addition d'un acide. Cette solution ammoniacale donne des précipités avec les sels alcalino-terreux, avec ceux d'argent et de plomb ; ces combinaisons sont neutres ou basiques suivant que la solution est saturée de bilirubine ou avec excès d'ammoniaque. La bilirubine-ammonium est soluble dans l'alcool fort, insoluble dans l'éther.

Combinaisons avec le potassium et le sodium. La bilirubine se dissout dans les alcalis; si l'on neutralise ensuite par un acide on obtient des flocons bruns, ou verts si la solution a été préalablement chauffée ; ce précipité, qui peut aussi être obtenu dans une solution alcoolique, peut être lavé à l'alcool. La combinaison potassique est insoluble dans l'éther, plus soluble dans l'eau pure que dans une lessive de potasse. Si l'on chauffe à l'air la solution potassique de bilirubine, cette dernière se transforme en biliverdine.

Choléphéinate neutre d'argent. Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution ammoniacale saturée de choléphéine (bilirubine), on obtient un précipité brun-rouge qui, séché par l'acide sulfurique à l'abri de la lumière, renferme $C^9H^{10}AgAzO^3$.

La choléphéine étant $C^9H^9AzO^2$, on voit que la combinaison argentique renferme une molécule d'eau.

Choléphéinate basique d'argent $C^9H^7Ag^2AzO^2$. Cette combinaison, qui renferme Ag^2 à la place de H^2, s'obtient en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution ammoniacale de choléphéine, avec excès d'ammoniaque ; le précipité ne se forme qu'après neutralisation par de l'acide azotique, à cause de la solubilité du choléphéinate d'argent dans l'ammoniaque.

Choléphéinates neutres de baryum et de calcium. Ils s'obtiennent par les chlorures barytique ou calcique et la solution ammoniacale alcaline de bilirubine. Ce sont des précipités brun-verdâtre foncé. Le sel barytique renferme $C^{18}H^{20}BaAz^2O^6$; il renferme donc 2 molécules d'eau. Le *sel de calcium* renferme de même $C^{18}H^{20}CaAz^2O^6$.

On obtient un *sesquicholéphéinate de baryum* en employant une solu-

tion ammoniacale saturée de choléphéine; cette combinaison renferme $C^{27}H^{29}BaAz^{3}O^{8}$. On obtient de même la combinaison calcique correspondante, qui est évidemment le bilirubate décrit par M. Staedeler.

Sesquicholéphéinate de zinc. Précipité brun-rougeâtre, renfermant 12.03—11,30 de zinc; la formule $C^{27}H^{29}ZnAz^{3}O^{8}$ en exige 11,05 p. %.

Choléphéinate basique de plomb $C^{9}H^{7}PbAzO^{2}$. S'obtient par l'addition d'acétate de plomb à une solution ammoniacale de bilirubine, avec excès d'ammoniaque. C'est de la choléphéine dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome de plomb Pb.

II. Cholochlorine ou biliverdine. On obtient la biliverdine en exposant à l'air une solution alcaline de bilirubine ou en la traitant à chaud par un courant d'air; en ajoutant HCl, on obtient alors des flocons verts de biliverdine qu'on lave à l'eau.

Elle se forme aussi par l'action du tartrate cuprico-potassique.

La biliverdine sèche constitue une masse cassante, dure et brillante, tout à fait noire; sa poudre est d'un vert foncé; l'auteur ne l'a pas obtenue cristallisée. Insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme, elle se dissout dans l'alcool avant sa dessiccation; lorsqu'on chauffe longtemps sa solution au bain-marie, elle paraît devenir moins soluble. L'acide chlorhydrique la dissout avec une coloration verte, et cette solution donne un précipité avec le chlorure de platine et le sublimé corrosif. Soumise à l'action des agents réducteurs, elle donne une matière colorante brune, mais elle ne régénère pas de bilirubine.

La teinture d'iode transforme la biliverdine en une résine noire-verdâtre. Le chlore donne des flocons jaune sale, solubles dans l'alcool; si l'on ne fait agir que peu de chlore sur une solution alcoolique de biliverdine, celle-ci est décolorée, et donne par l'évaporation des flocons jaune clair renfermant du chlore et fusibles en une masse rougeâtre. Le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique donnent plusieurs produits chlorés insolubles dans l'éther et solubles, l'un dans le chloroforme, et deux autres dans l'alcool.

L'oxyde d'argent humide transforme la biliverdine en une matière pourpre, la *bilipurpine*, qu'on isole par l'acide chlorhydrique de l'oxyde d'argent auquel elle reste combinée; elle est soluble dans l'alcool. Cette réaction est très-sensible et se produit le plus aisément sur une solution ammoniacale additionnée d'un peu d'azotate d'argent. L'action prolongée de l'oxyde d'argent donne lieu à une matière colorante jaune que l'auteur nomme *biliflavine*; c'est un corps brun-jaunâtre, en grains cristallins, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et un

peu dans l'eau; sa solution dans les alcalis est précipitée par les acides. L'oxyde de mercure n'a pas d'action sur la biliverdine; le peroxyde de plomb paraît la transformer en biliflavine. La solution alcoolique de biliverdine donne avec l'acide azotique une coloration bleue, puis violette, et enfin jaune, en passant par le rouge. Finalement on obtient un produit nitré, cristallisable dans l'alcool, et un acide formant un sel d'argent cristallisable.

La biliverdine est soluble dans l'ammoniaque et dans les alcalis; sa solution ammoniacale ne précipite pas les sels de chaux et de baryte.

L'eau de baryte donne dans la solution alcoolique de biliverdine un précipité vert foncé soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; l'eau de chaux se comporte de même; ces précipités sont des combinaisons de biliverdine. L'acétate de plomb donne un précipité un peu soluble dans l'alcool bouillant, le sous-acétate de plomb précipite presque entièrement la solution alcoolique de biliverdine; il en est de même de l'acétate de cuivre.

Les analyses de l'auteur le conduisent à assigner à la biliverdine la formule $C^8H^9AzO^2$; celle-ci résulterait donc d'une oxydation de la bilirubine, déterminant la formation de 1 molécule d'acide carbonique :

$$\underset{\text{Bilirubine.}}{C^9H^9AzO^2} + O^2 = \underset{\text{Biliverdine.}}{C^8H^9AzO^2} + CO^2 \text{ (1).}$$

La combinaison de biliverdine et de chaux conduit à la formule :

$$C^{72}H^{77}Ca^2Az^9O^{18},$$

qui exprime 9 molécules de biliverdine dans lesquelles 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 atomes de calcium diatomique. Cette combinaison n'est pas un mélange(?), car l'alcool ne lui enlève pas de biliverdine.

Le précipité que forme l'eau de baryte dans une solution alcoolique de biliverdine renferme :

$$C^{24}H^{25}BaAz^3O^6;$$

ce sont 3 molécules de biliverdine renfermant Ba à la place de H^2.

Recherches sur la matière colorante de l'urine, par M. THUDICHUM (2).

Uromélanine. Ce corps, déjà signalé par l'auteur il y a quelques années, résulte de la décomposition d'un principe de l'urine, l'*uro-*

(1) D'après M. Maly (voir plus haut, page 497), la biliverdine résulterait d'une fixation pure et simple d'oxygène sur la bilirubine. (*Réd.*)

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 257 (1868), n° 13.

chrome. Pour le préparer, on soumet à l'évaporation de l'urine abandonnée pendant un an à la putréfaction dans des vases fermés; pendant l'évaporation, l'urine se colore très-fortement, au point de devenir quelquefois tout à fait noire; après concentration, on ajoute de l'acide sulfurique qui provoque la séparation d'uromélanine, d'uropittine, d'omicholine et d'acide benzoïque; on recueille ce dépôt sur un filtre et on l'épuise à l'eau bouillante qui enlève l'acide benzoïque, puis à l'alcool qui dissout l'uropittine et l'omicholine; il reste une poudre noire qui est l'uromélanine impure : on la dissout dans une lessive faible de potasse et on abandonne la liqueur dans des cylindres élevés, de manière à laisser déposer les matières muqueuses qui rendraient la filtration impossible. A la solution limpide, qui est noire par réflexion et rouge foncé par transparence, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à réaction acide. On laisse déposer l'uromélanine précipitée et on la lave par décantation, finalement on l'épuise par de l'alcool et on la sèche. L'uromélanine ainsi préparée est identique avec celle que l'on obtient en traitant l'urine fraîche.

L'uromélanine peut encore renfermer de l'uropittine, car celle-ci perd assez facilement sa solubilité dans l'alcool. Pour s'en débarrasser, on dissout l'uromélanine dans la plus petite quantité possible d'ammoniaque très-faible, on filtre et on évapore à sec au bain-marie; on reprend le résidu par l'eau, qui laisse l'uromélanine redevenue insoluble et qui donne une solution brune renfermant l'uropittine.

L'uromélanine déposée de sa solution ammoniacale se présente en lamelles brillantes, noires, non cristallines; plus elle est pure, plus elle est noire et brillante. Récemment précipitée, elle forme une masse noire caillebottée qui se contracte fortement par la dessiccation. Tout à fait insoluble dans l'eau, elle se dissout un peu dans l'alcool bouillant; l'acide acétique la dissout, et cette solution donne avec le nitrate mercurique un précipité rouge. Soumise à la distillation, elle émet des vapeurs blanches et fournit une huile, mais point de sublimé cristallin, et il reste un résidu de charbon. Elle se dissout dans l'acide azotique avec une coloration rouge foncé; la solution donne avec l'eau un précipité orange soluble dans l'alcool, formant une combinaison barytique insoluble; par l'évaporation de la solution nitrique, il reste deux substances dont l'une est soluble dans l'alcool.

L'acide sulfurique fumant donne avec l'uromélanine une solution pourpre qui laisse déposer l'uromélanine par l'addition d'eau; cette précipitation n'est que partielle après 24 heures. Le chlore transforme l'uromélanine en un corps soluble dans l'alcool bouillant et s'en dé-

posant par le refroidissement en flocons amorphes rouge-jaunâtre; c'est l'uromélanine chlorée $C^{36}H^{38}Cl^5Az^7O^{10}$.

L'uromélanine se dissout dans les alcalis et en est de nouveau séparée par les acides. Sa solution ammoniacale précipite la plupart des sels terreux et métalliques; avec l'azotate d'argent il ne se forme un précipité que lorsque l'on neutralise par l'acide acétique. Dans certaines circonstances mal déterminées, elle devient insoluble dans les alcalis.

La composition de l'uromélanine est représentée par la formule

$$C^{36}H^{43}Az^7O^{10}.$$

L'auteur décrit plusieurs combinaisons argentiques de l'uromélanine; la combinaison neutre

$$C^{36}H^{40}AgAz^7O^9 \; (= Ur + Ag - H^2O)$$

s'obtient en ajoutant du nitrate d'argent à une solution ammoniacale d'uromélanine évaporée à sec, reprise par l'eau et filtrée.

On obtient un *sesquiuromélanate d'argent* Ur^2Ag^3 en précipitant par l'azotate d'argent une solution ammoniacale d'uromélanine obtenue avec un grand excès de cette dernière. Enfin, en employant une solution dans l'ammoniaque concentrée et évaporée à moitié, l'auteur a obtenu une combinaison

$$Ur^3Ag^5 = C^{108}H^{124}Ag^5Az^{21}O^{30} :$$

5 atomes d'argent ont remplacé 5H dans trois molécules d'uromélanine (1).

Uromélanines barytiques. Le précipité obtenu par l'addition de chlorure de baryum dans une solution d'uromélanine dans un excès d'ammoniaque renferme

$$C^{180}H^{211}Az^{35}Ba^2O^{50} = Ur^5Ba^2 :$$

Ba^2 a remplacé H^4 dans 5Ur. Avec une solution ammoniacale très-étendue, l'auteur a obtenu la combinaison neutre

$$C^{72}H^{84}Az^{14}BaO^{20} = Ur^2Ba.$$

Enfin, avec une solution ammoniacale saturée d'uromélanine, il s'est produit la combinaison Ur^4Ba^3.

Uromélanines calciques. L'auteur en a obtenu trois, l'une renfermant Ur^5Ca^2, la seconde Ur^4Ca^3, et la dernière, qui est basique, Ur^2Ca^3.

Uromélanines zinciques. La solution ammoniacale d'uromélanine,

(1) Ces formules auraient grand besoin de vérification, ainsi que la plupart des suivantes.

privée d'ammoniaque par l'ébullition, donne avec le sulfate de zinc un précipité qui renferme Ur^3Zn. Avec une solution évaporée à sec et reprise par l'eau, on obtient Ur^5Zn^2. En opérant comme dans le premier cas, l'auteur a aussi obtenu la combinaison neutre

$$C^{72}H^{84}Az^{14}ZnO^{20} = Ur^2Zn.$$

Uromélanine plombique sesquibasique Ur^3Pb^2. S'obtient avec une solution ammoniacale mise en digestion avec un excès d'uromélanine.

Origine et rôle de l'uromélanine. L'uromélanine ne préexiste pas dans l'urine, elle résulte du dédoublement de l'urochrome sous l'influence de la putréfaction ou sous l'influence de l'acide sulfurique, soit par un contact prolongé, soit à chaud; il se produit d'abord un corps jaune clair, moins oxydé, qui à l'air se transforme en uromélanine; c'est pourquoi l'urine putréfiée claire devient noire lorsqu'on l'évapore à l'air. C'est à cette substance mélanogène qu'est due l'action réductrice de l'urine putréfiée sur l'indigo, et on s'explique ainsi son emploi dans la teinture en indigo.

Quant aux considérations auxquelles se trouve amené l'auteur par rapport au poids moléculaire de l'uromélanine et à ses relations avec les matières albuminoïdes, l'hématine, etc., nous ne pouvons que renvoyer le lecteur au mémoire original.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

De l'emploi du fluorure de calcium pour l'épuration des minerais de fer phosphoreux, par M. H. CARON (1).

1° Un mélange en quantité convenable de phosphate de chaux et de fluorure de calcium a été placé dans un creuset en graphite de cornue à gaz protégé à l'extérieur par du charbon de bois et enfermé dans un creuset en terre.

2° Un mélange convenable de phosphate de chaux et de silice a été placé dans un creuset pareil.

Ainsi préparés, les deux creusets ont été chauffés à la température de l'acier. Le premier a été percé; il était resté du silicate de chaux fondu, le phosphore avait disparu. L'autre a résisté parfaitement; le culot était phosphoreux et devenait lumineux sous le choc du mar-

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 744 (1868).

teau. Par conséquent, le fluorure de calcium peut dissoudre le phosphate de chaux sans le décomposer.

3° Un mélange en quantité convenable de phosphate de fer pur, de chaux et de fluorure de calcium a été placé dans un creuset brasqué.

4° Un mélange de phosphate pur, de chaux et de silice a été placé dans les mêmes conditions que le précédent et chauffé comme lui à la température de fusion de l'acier. Le premier creuset était rongé, le second à peu près intact. Le premier culot contenait environ trois fois plus de phosphore que le second.

L'influence du fluorure de calcium est donc démontrée; mais l'amélioration devient de moins en moins importante à mesure que la teneur en phosphore des minerais devient plus faible.

Les sulfates et les arséniates sont solubles dans le fluorure de calcium comme les phosphates : l'alumine même et les substances analogues se dissolvent dans ce fluorure et peuvent être entraînées dans les laitiers sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la silice.

Sur l'action de l'eau et de différentes solutions salines neutres sur le sucre de canne, par M. W. L. CLASEN (1).

Nous ne donnons ici que les conclusions posées par l'auteur, et renvoyons pour le détail des expériences au mémoire même.

I. Le sucre de canne est transformé peu à peu, à la température ordinaire, en glucose, sans qu'il y ait production de champignons. Une solution étendue de sucre, chauffée pendant plusieurs heures à une température voisine de l'ébullition, n'éprouve pas d'altération.

II. Le gypse, un mélange de gypse et de chlorure d'ammonium, l'azotate de potasse empêchent la formation de glucose à la température ordinaire; d'autres sels, tels que le sulfate de magnésie, affaiblissent l'action de l'eau, sans toutefois la paralyser entièrement.

III. Des solutions de sucre additionnées de certains sels (gypse, azotate de potasse et sulfate de magnésie), chauffées au bout de quelques jours pendant une couple d'heures à 70° R., fournissent généralement une quantité de glucose relativement grande. Le mélange de gypse et de chlorure d'ammonium exerce l'action la plus énergique; il se produit en même temps un sel acide et il se dégage de l'ammoniaque.

IV. Une solution de sucre additionnée d'un mélange de gypse et de chlorure d'ammonium, chauffée immédiatement après sa préparation pendant quelques heures à 70°, fournit du glucose; l'eau pure, le

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 449 (1868).

gypse, le chlorure de sodium, et le mélange de chlorure de sodium et de gypse, n'ont point d'action dans les mêmes circonstances.

V. Ces essais confirment l'opinion de M. Béchamp (1), qui admet la transformation du sucre de canne en glucose sous l'influence d'un certain nombre de sels.

Il est à remarquer que si l'action est de peu de durée, la transformation du sucre de canne ne peut être démontrée au moyen du polarimètre, les erreurs d'observation étant plus grandes que les quantités de glucose formée. Dans ce cas, la réduction de la liqueur cupro-alcaline de Fehling peut seule déceler la faible proportion de glucose.

VI. Pour que la production de champignons soit complétement évitée, il ne faut jamais prolonger l'action de l'eau et des solutions salines au delà de quelques jours.

VII. Les expériences de l'auteur semblent donc infirmer l'opinion de M. Béchamp, qui pense qu'à la température ordinaire le sucre, en solution aqueuse, ne se transforme en glucose qu'en suite d'une fermentation produite par des êtres microscopiques.

Une solution sucrée renferme en effet, déjà avant la naissance de tout champignon, de petites quantités de glucose, à la vérité trop faibles pour être déterminées au moyen du polarimètre. Comme ce n'est pas une fermentation proprement dite qui, dans ce cas, produit la transformation du sucre en glucose, toutes les solutions au bout de trois jours étant restées absolument neutres, on doit admettre que l'eau joue le même rôle que les acides faibles.

VIII. Il n'est pas démontré pour l'auteur que le sucre interverti soit vraiment $C^{12}H^{12}O^{12}$, d'autres hydrates de carbone réduisant également la solution cupro-alcaline de Fehling.

Sur l'acide métapectique, par M. C. SCHEIBLER (2).

L'auteur modifie légèrement la préparation de l'acide métapectique indiquée par M. Fremy (3). Il chauffe les résidus de pression de la betterave (*Mark, Rübenpresslinge oder Diffusions-Schnittlinge*) avec un lait de chaux au bain-marie, décompose le sel de chaux par le carbonate d'ammoniaque et précipite la liqueur rendue ammoniacale par l'acétate de plomb basique ; l'acide mis en liberté au moyen de l'acide sulf-

(1) *Comptes rendus*, t. XL, p. 436.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 458 (1868).

(3) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 202, et t. XLIX, p. 561.

hydrique est décoloré par le charbon animal débarrassé de chaux. L'acide ainsi obtenu possède toutes les propriétés signalées par M. Fremy. Toutefois l'auteur n'a pu précipiter par l'acétate de plomb neutre ou basique les solutions neutres de métapectates alcalins qu'après addition d'ammoniaque.

L'acide métapectique, tout en étant un acide énergique, n'a pas de saveur acide, mais seulement faible, rappelant une solution de gomme; il ne cristallise pas; concentré, il est visqueux et gluant; sec, il se présente sous forme d'une masse incolore écaillée.

L'acide métapectique dévie le plan de polarisation à gauche. Une partie d'acide métapectique neutralise optiquement une partie et un tiers de sucre de canne. La dissolution de l'acide, neutralisée ou rendue alcaline par les alcalis ou les terres alcalines, conserve son pouvoir rotatoire; mais lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps avec des acides organiques énergiques ou des acides minéraux, le pouvoir rotatoire passe à droite et atteint une grandeur égale environ à celle qu'il avait à gauche. Il se produit dans cette réaction un sucre dextrogyre, qui réduit le tartrate de cuivre alcalin, et un acide organique que précipitent les sels de plomb. L'acide métapectique est donc un glucoside. Le sucre pectique cristallise en beaux prismes allongés, fragiles; il n'est pas identique avec le sucre de raisin. On le sépare de l'acide formé en même temps de la manière suivante : on chauffe au bain-marie pendant quelque temps la solution d'acide métapectique avec l'acide sulfurique faible, on neutralise avec le carbonate de baryte, on filtre et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. En ajoutant deux à trois volumes d'alcool à 90 p. $^0/_0$, on obtient un précipité floconneux du sel de baryte de l'acide nouveau; la solution renferme le sucre, qu'on fait cristalliser.

On a remarqué (1) que la perte de sucre éprouvée pendant un hiver dans une fabrique de sucre de betteraves, calculée au moyen de l'observation optique, dépassait la perte constatée directement de 0,4 à 0,7 p. $^0/_0$, qu'ensuite cette perte diminue et qu'à la fin il se produit un excédant de 0,3 à 0,6 p. $^0/_0$ de sucre. Ce fait s'explique par la transformation de la pectose insoluble en acide métapectique lévogyre soluble, qui passe dans les liquides et influe sur la détermination optique.

On sait aussi que les jus de betteraves altérés réduisent la solution cuprique, ce que ne font pas les racines fraîches; sans doute qu'une

(1) Bodenbender, *Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie*, t. XVII, p. 482.

portion de l'acide métapectique s'est décomposée avec production de sucre.

L'analyse optique des jus de betterave avec emploi de la méthode d'inversion conduit parfois à des inexactitudes; cela s'explique par la présence de l'acide métapectique. La rotation à droite avant l'inversion est le résultat de l'action du sucre de canne dextrogyre et de l'acide métapectique lévogyre, et après l'inversion l'amplitude de la rotation à gauche est égale à la différence des déviations du sucre interverti lévogyre et du sucre pectique. Les observations de M. Landolt (1) confirment les interprétations de l'auteur.

La formation de l'acide métapectique fait voir aussi l'importance qu'il y a de ne pas laisser s'introduire de pulpe dans le jus; il se produit du métapectate de chaux qu'il n'est plus possible de séparer.

Suivant l'auteur, le sucre dans les végétaux pourrait bien devoir son origine aux substances pectiques, car on sait que le sucre apparaît dans les fruits mûrissants au moment où la quantité des matières pectiques diminue.

Sur la valeur de l'extrait de viande dans l'économie domestique, par M. J. de LIEBIG (2).

On ne peut comparer, dit l'auteur, deux bouillons, l'un fait avec de la viande fraîche, l'autre avec de l'extrait de viande qui n'est autre chose, on le sait, que du bouillon évaporé à consistance de miel; car ils renferment des quantités différentes de substances extractives.

Une solution aqueuse d'extrait de viande a toujours une autre saveur que le bouillon des ménages, parce que certains composés contribuant à la saveur que possède ce dernier, font défaut dans le premier. Ce sont principalement les légumes ajoutés à notre bouillon des ménages qui déterminent sa saveur et qui lui communiquent certaines particularités; la graisse aussi, notamment celle des os qu'on fait cuire dans le bouillon, ainsi que le sel, exercent une influence prononcée.

Ni l'extrait de viande seul, ni des os cuits avec des légumes ne donnent, la quantité de sel restant la même, un bouillon de ménage; il faut le concours simultané de l'extrait de viande, de la graisse et des légumes pour satisfaire à notre goût.

Dans la comparaison de l'extrait de viande avec le bouillon, il faut

(1) Voir *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen*, p. 103, et *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 1.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 133. [Nouv. sér., t. LXX.] Avril 1868.

prendre pour type un bouillon renfermant une certaine quantité de matières extractives ; on sait que les parties constituantes du bouillon sont : l'extrait de viande, la gélatine qui se produit pendant une ébullition prolongée, et la graisse. L'extrait de viande d'Amérique (Fray Bentos dans l'Uruguay) ne contient ni gélatine, ni graisse ; 30 à 32 livres de viande (ou 40 livres avec 1/4 d'os) fournissent une livre d'extrait. Dans les mois d'été on obtient à Fray Bentos une livre d'extrait avec 34 livres de viande. La composition moyenne de l'extrait de Fray Bentos est la suivante : 18 p. % d'eau, 60 p. % de parties solubles dans l'alcool sur 80 p. % de parties solubles dans l'eau.

L'auteur a déterminé la proportion d'extrait renfermé dans un bouillon de ménage et a fait les deux essais suivants :

I. On fait bouillir pendant 3 heures un morceau de viande pesant un demi-kilogramme, os compris, avec un demi-litre d'eau. L'eau évaporée est remplacée de manière à avoir un litre et demi. Le bouillon débarrassé de graisse laisse par litre 7gr699 de résidu séché à 100°, renfermant 62gr6 p. % de parties solubles dans l'alcool sur 80 % de parties solubles dans l'eau ; par le calcul on trouve qu'un litre de bouillon renferme 8gr55 d'extrait américain.

II. On fait bouillir pendant 3 heures un morceau de viande pesant 2500gr, os compris, avec sept litres et demi d'eau, et on procède en tout comme dans le premier cas ; sept litres et demi de ce bouillon, renfermant par litre 5gr64 d'extrait séché à 100°, contiennent en tout 42gr3 d'extrait sec ; 32gr486 sont solubles dans l'alcool à 80 p. % ; ce qui répond à 54gr14 d'extrait américain ou à 7gr2 par litre.

Si une portion de soupe est représentée par 300cc, on voit que la portion, d'après l'essai I, renferme 2gr565 d'extrait, et d'après II, 2gr16. Comme la livre anglaise pèse 453gr6, on trouve par le calcul qu'avec une livre d'extrait de viande américain on constituerait, d'après I, 179 portions, et d'après II, 210 portions de bouillon pareil à celui de nos ménages. L'extrait de viande pris au détail coûtant la livre 14fr.,2625 (3 thlr. 25 sgr.), le calcul fait voir que la portion de soupe de la composition répondant à l'essai I revient à 0fr.,08 ; pour II, le prix est de 0fr.,068. Pour préparer 179 portions d'un pareil bouillon il faudrait faire bouillir pendant 3 heures 39 liv. 7 de viande, et pour avoir 210 portions d'après l'essai II il faudrait opérer avec 42 livres de viande.

Sur les sels et l'iode contenus dans les poussières des hauts fourneaux, par M. G. LEUCHS (1).

Aujourd'hui on adapte généralement au gueulard des hauts fourneaux des tuyaux afin d'utiliser les gaz pour le chauffage. Les poussières qui s'accumulent dans ces tuyaux renferment des substances, les unes insolubles (sable, charbon, oxydes de fer, de manganèse, de zinc, de plomb, sulfure de fer et de petites quantités d'acides sulfurique et phosphorique), les autres solubles dans l'eau.

La proportion des sels solubles est faible par rapport aux matières insolubles; elle varie avec les hauts fourneaux des différentes localités et n'est pas la même dans toute l'étendue des tuyaux.

Les tuyaux horizontaux renferment le moins de sels solubles, les suivants en contiennent davantage; la partie moyenne des conduites, qui est située à égale distance du gueulard et des foyers, en fournit le plus.

200 quintaux de poussière de l'établissement de Rosenberg ont donné 76 livres de sels, ce qui fait 0,38 p. $^0/_0$.

La croûte, épaisse de un pouce à un pouce et demi, de la paroi supérieure des tuyaux, que l'auteur nomme *gichtsalz*, est beaucoup plus riche en sels solubles; on doit présumer qu'en général la poussière lourde ne renferme pas de sels solubles et que c'est par la chute de ce qui se trouve à la paroi supérieure qu'est déterminée la présence des sels solubles dans la poussière lourde.

Pour le gichtsalz aussi, on observe un accroissement constant de sels vers le milieu du système de conduite. Ainsi on a trouvé :

Sels solubles dans le tuyau horizontal moyen, 21,1 et 20,04 p. $^0/_0$; dans le tuyau horizontal moyen rapproché du gueulard, 15,0 p. $^0/_0$; dans le tuyau horizontal moyen, encore plus rapproché du gueulard, 2,41 p. $^0/_0$; dans les tuyaux avant leur embouchure dans les foyers, 2,41 p. $^0/_0$; dans le couvercle du gueulard, 2,07 p. $^0/_0$.

La composition de ces sels varie avec les hauts fourneaux, les minerais, les castines et les combustibles.

Tous renferment de l'iode et des combinaisons du chlore avec le potassium, le sodium, l'ammonium, le magnésium, le calcium, le fer et le manganèse.

Tandis que les poussières de l'établissement de Rosenberg, près

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 186, 1868, n° 11.

Sulzbach (Bavière), ne contiennent que des traces d'acide sulfurique, mais beaucoup de chlorure de calcium, celles de la fonderie de Creuzthal, de Hochdahl, près Dusseldorf, de Komoran, près Horzowitz, en Bohême, renferment beaucoup d'acide sulfurique et par conséquent peu de chaux. Toutes contiennent des traces de zinc.

La poussière de la fonderie de Rosenberg contient en moyenne pour 1000 parties, 0,034 d'iode : celle de Komoran, 0,042; celle de Creuzthal (extraite immédiatement du tuyau avant son embouchure dans les foyers), 0,146.

La composition des sels solubles de Rosenberg est par 100 parties :

Chlorure de calcium	51,4116
— de potassium	26,8983
— d'ammonium	17,7003
— de magnésium	1,4994
— de sodium	0,4914
Iodure de fer	1,0890
Traces de zinc et d'acide sulfurique.	

Le *gichtsalz* pourra être séparé de la poussière proprement dite et être livré au commerce; la première n'ayant pas assez de valeur, devra être lessivée sur place. Le haut-fourneau de Rosenberg aurait fourni de cette manière 3952 livres de sels et 35 livres et demie d'iode en une année. Il est probable que les gaz qui se rendent dans les foyers entraînent aussi de l'iode; cependant l'auteur, ayant examiné quatre pieds cubes de gaz pris à l'embouchure dans les tuyaux, n'a pu y constater la présence de ce métalloïde.

FIN DU TOME DIXIÈME (NOUVELLE SÉRIE)

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME DIXIÈME, NOUV. SÉRIE, 2e SEMESTRE 1868)

T

U

V

W

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME DIXIÈME, NOUV. SÉRIE, 2e SEMESTRE 1868)

A

B

D

E

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Z

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

Paris. — Imprimé chez Pillet fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.

ERRATA

Page 218, ligne 1 : Au lieu de : *iodhydrate de caprylène,* — Lisez : *iodhydrate d'octylène.*

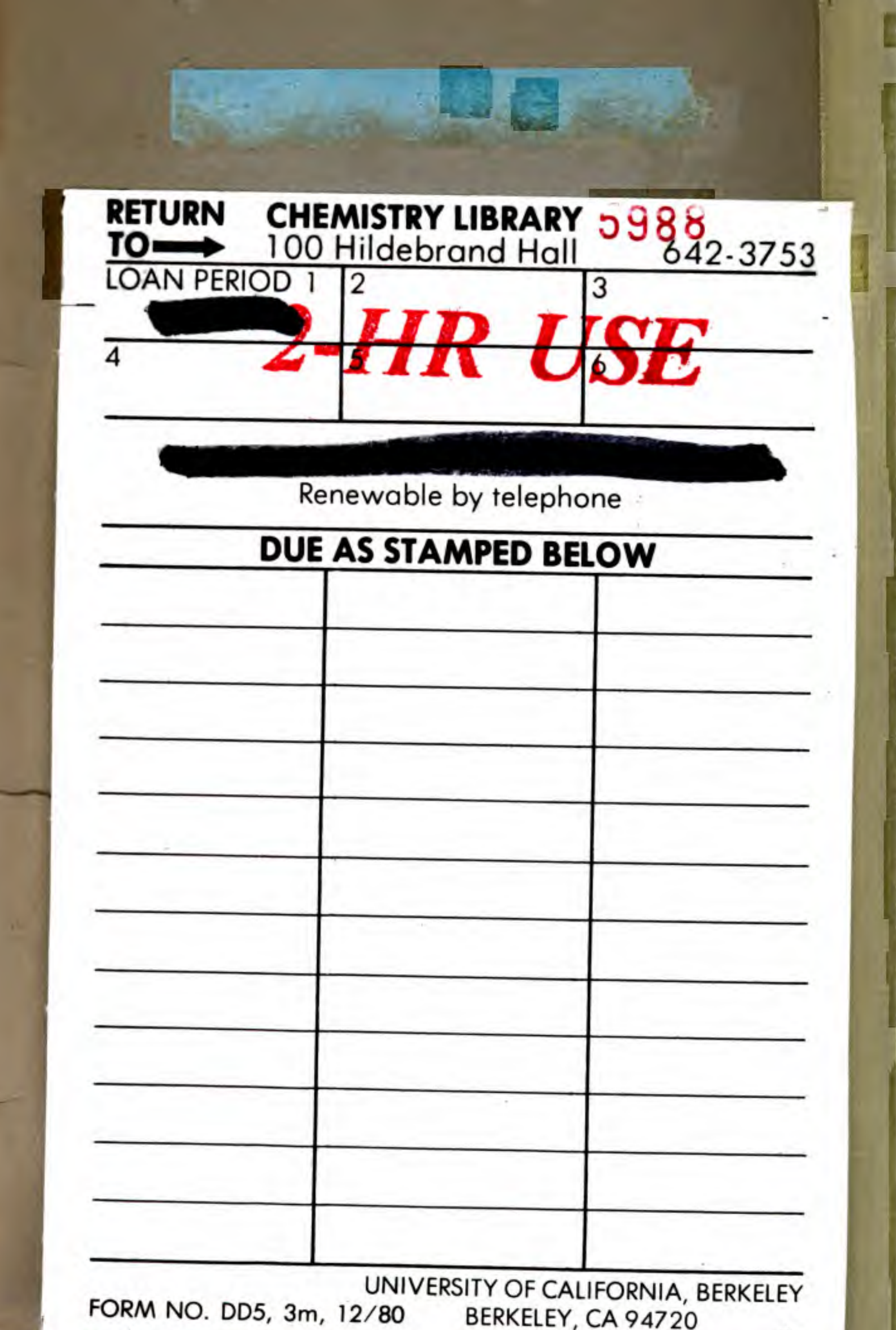
Page 253, lignes 4 et 5 : Au lieu de :

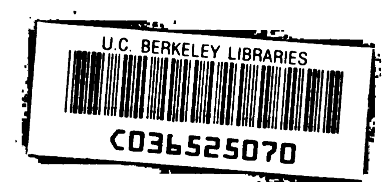
$$\mathrm{Az}^{2}\left\{\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}\bar{\mathrm{O}}\\ \bar{\mathrm{C}}^{2}\mathrm{H}^{2}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{Az}\\ \mathrm{H}^{3}\end{matrix}\right. \quad \text{Lisez :} \quad \mathrm{Az}^{2}\left\{\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}\bar{\mathrm{O}}\\ \bar{\mathrm{C}}^{2}\mathrm{H}^{2}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{Az}\bar{\mathrm{O}}\\ \mathrm{H}^{3}\end{matrix}\right.$$

Page 280, ligne 21 : Au lieu de :

$$\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}\bar{\mathrm{O}}\\ \mathrm{C}^{6}\mathrm{H}^{4}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\bar{\mathrm{O}} \quad \text{Lisez :} \quad \left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}\bar{\mathrm{O}},\mathrm{H}\\ \bar{\mathrm{C}}^{6}\mathrm{H}^{4}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\bar{\mathrm{O}}.$$

Page 393, ligne 19 : Au lieu de : *acide glutanique,* — Lisez : *acide glutique.*




U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036525070

